



Preparación y Caracterización de materiales compuestos en forma de films de PMMA relleno con partículas submicrométricas de Titanato de Bario

PROYECTO FIN DE CARRERA

Tutor: Francisco Javier González Benito

Co-Tutor: Marta Redondo Ruiz

Autor: Miguel Sánchez López

Madrid, 10/07/2014

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | 5 |
| INTRODUCCIÓN..... | 7 |
| MOTIVACIONES DEL PROYECTO | 7 |
| OBJETIVOS | 8 |
| ABSTRACT | 9 |
| FUNDAMENTOS..... | 10 |
| POLÍMEROS..... | 10 |
| <i>Clasificación</i> | <i>10</i> |
| <i>Estructura: polímeros lineales, ramificados y de cadena transversal.....</i> | <i>11</i> |
| <i>Cristalinidad.....</i> | <i>11</i> |
| <i>Comportamiento térmico</i> | <i>12</i> |
| MATERIALES COMPUESTOS..... | 14 |
| <i>Introducción.....</i> | <i>14</i> |
| <i>Clasificación</i> | <i>14</i> |
| POLIMETILMETACRILATO (PMMA) | 15 |
| <i>Descripción.....</i> | <i>15</i> |
| <i>Propiedades</i> | <i>15</i> |
| <i>Aplicaciones</i> | <i>17</i> |
| TITANATO DE BARIO - $BaTiO_3$ | 18 |
| <i>Introducción.....</i> | <i>18</i> |
| <i>Estructura</i> | <i>18</i> |
| <i>Aplicaciones</i> | <i>20</i> |
| ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA | 21 |
| <i>Introducción.....</i> | <i>21</i> |
| <i>Espectros de emisión y excitación</i> | <i>22</i> |
| <i>Parámetros fotofísicos.....</i> | <i>23</i> |
| <i>Espectrofluorímetro.....</i> | <i>23</i> |
| <i>Fluorescencia dansil cadaverina</i> | <i>24</i> |
| <i>Variación de la fluorescencia con la temperatura. Efecto del disolvente.....</i> | <i>25</i> |
| CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC) | 26 |
| <i>Termograma del DSC.....</i> | <i>27</i> |
| ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)..... | 29 |

| | |
|---|-----------|
| <i>Introducción</i> | 29 |
| <i>Instrumentación</i> | 29 |
| MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) | 30 |
| <i>Introducción</i> | 30 |
| <i>Instrumentación</i> | 30 |
| <i>Muestra y soporte de la muestra</i> | 32 |
| PARTE EXPERIMENTAL | 33 |
| MATERIALES..... | 33 |
| <i>PMMA</i> | 33 |
| <i>Titanato de bario</i> | 33 |
| <i>Sonda fluorescente: dansil cadaverina</i> | 34 |
| PREPARACIÓN DE PELÍCULAS | 35 |
| <i>Hinchamiento y disolución del PMMA</i> | 35 |
| <i>Dispersión del titanato de bario</i> | 35 |
| <i>Preparación de la disolución de DNS</i> | 35 |
| <i>Mezcla de PMMA y titanato de bario</i> | 36 |
| <i>Adición de la sonda</i> | 36 |
| <i>Evaporación y casting</i> | 36 |
| <i>Procesado de películas en prensa de platos calientes</i> | 37 |
| <i>Conservación</i> | 37 |
| PRUEBAS REALIZADAS | 37 |
| <i>Conclusiones de las pruebas realizadas</i> | 47 |
| MEDIDAS EXPERIMENTALES Y TOMA DE DATOS | 48 |
| <i>TGA</i> | 48 |
| <i>DSC</i> | 48 |
| <i>SEM</i> | 49 |
| <i>Fluorescencia</i> | 49 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 50 |
| TGA..... | 50 |
| CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) | 52 |
| SEM | 54 |
| FLUORESCENCIA..... | 56 |
| <i>Espectros de emisión y excitación</i> | 56 |
| <i>Influencia de la temperatura</i> | 58 |

| | |
|---------------------------|-----------|
| CONCLUSIONES | 64 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 66 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 Diferentes estructuras de las moléculas | 11 |
| Figura 2 Regiones cristalizadas en un polímero | 12 |
| Figura 3 Comportamiento de los polímeros en función de la temperatura | 13 |
| Figura 4 Estructura del PMMA ($C_5H_8O_2$) _n | 15 |
| Figura 5 Cambios cristalográficos del BaTiO ₃ | 18 |
| Figura 6 Estructura básica perovskita | 19 |
| Figura 7 Comparativa de estructuras cúbica y tetragonal. | 19 |
| Figura 8 Constante dieléctrica del BaTiO ₃ en función de la temperatura | 20 |
| Figura 9 Diagrama Jablonski | 22 |
| Figura 10 Componentes de un espectrofluorímetro | 24 |
| Figura 11 Estructura Dansil Cadaverina. | 25 |
| Figura 12 Esquema de una celda de DSC de flujo de calor | 27 |
| Figura 13 Termograma de un polímero | 28 |
| Figura 14 Componentes de una termobalanza | 29 |
| Figura 15 Esquema de un SEM | 31 |
| Figura 16 SEM del Titanato de Bario empleado | 33 |
| Figura 17 SEM del Titanato de Bario empleado | 33 |
| Figura 18: Zoom de 2µm x 2µm. | 34 |
| Figura 19 Evolución de la banda de emisión de fluorescencia del Dansil Cadaverina con el tiempo de curado a 40°C..... | 35 |
| Figura 20 Esquema disposición planchas, lámina y casting en la prensa..... | 37 |
| Figura 21 PMMA 20BT CAD 13/9/2013 (3º) | 38 |
| Figura 22 PMMA 20BT CAD 14/10/2013..... | 39 |
| Figura 23 PMMA 20BT CAD 21/10/2013..... | 40 |
| Figura 24 PMMA 20BT CAD 4/11/2013(reprocesado)..... | 40 |
| Figura 25 PMMA 20BT 4/11/2013 | 41 |
| Figura 26 PMMA 20BT 4/11/2013 (reprocesado) | 41 |
| Figura 27 PMMA 20BT CAD 4/11/2013 (repr.) | 42 |
| Figura 28 PMMA 20 BT CAD 14/11/2013 (repr.) | 42 |
| Figura 29 PMMA 20 BT 14/11/2013 | 43 |
| Figura 30.PMMA 7BT 3/2/2014 | 45 |
| Figura 31 PMMA 7BT 3/2/2014 (reprocesado) | 45 |
| Figura 32 PMMA 7BT 3/2/2014 | 46 |

| | |
|---|--------|
| Figura 33 PMMA CAD 3/2/2014 | 46 |
| Figura 34 PMMA 12BT CAD 6/2/2014..... | 46 |
| Figura 35 PMMA 7BT CAD 7/2/2014..... | 46 |
| Figura 36 Curva tiempo-Temperatura/Presión reales | 47 |
| Figura 37 Método para hallar T_g a partir de una curva de enfriamiento de DSC. | 49 |
| Figura 38 TGA para todas las muestras con partículas. | 50 |
| Figura 39 Termograma diferencial para todas las muestras | 51 |
| Figura 40 Termograma del enfriamiento de los diferentes compuestos de PMMA/BaTiO ₃ | 52 |
| Figura 41. Cálculo de T_g PMMA DNS en DSC mediante método punto medio..... | 52 |
| Figura 42 BSE PMMA 4BT DNS | 54 |
| Figura 43 BSE PMMA 7BT DNS | 55 |
| Figura 44 BSE PMMA 12BT DNS | 55 |
| Figura 45 Espectros de emisión a temperatura ambiente | 57 |
| Figura 46 Espectros de excitación a temperatura ambiente..... | 57 |
| Figura 47 Espectros de emisión del PMMA 4BT DNS entre 20 y 150 °C | 58 |
| Figura 48 Espectros de emisión del PMMA DNS entre 20 y 150 °C | 60 |
| Figura 49 Temperatura vs Area entre 20 y 150 °C..... | 61 |
| Figura 50. Detalle Temperatura vs Area entre 20 y 150 °C..... | 61 |
| Figura 51 Temperatura vs Primer momento entre 20 y 150 °C. | 62 |
| Figura 52 Inverso de la temperatura vs ln (Area) entre 20 y 150 °C..... | 62 |
| Tabla 1 Propiedades ópticas PMMA y vidrio | 15 |
| Tabla 2 Propiedades eléctricas del PMMA..... | 16 |
| Tabla 3 Características mecánicas PMMA..... | 16 |
| Tabla 4 Propiedades térmicas PMMA..... | 17 |
| Tabla 5 Propiedades Dansil Cadaverina | 34 |
| Tabla 6 Resumen ciclos empleados en procesado | 46 |
| Tabla 7 Resultados TGA..... | 50 |
| Tabla 8 Temperaturas de Transición vítrea | 53 |
| Tabla 9 Valores de fluorescencia a temperatura ambiente | 58 |
| Tabla 10 Temperaturas [°C] correspondientes a cambios en parámetros fotofísicos..... | 63 |

INTRODUCCIÓN

MOTIVACIONES DEL PROYECTO

En la actualidad los materiales compuestos de matriz polimérica rellenos con nanopartículas inorgánicas están recibiendo mucha atención. La razón es que aúnan las propiedades típicas de los materiales cerámicos con la ventaja de que se pueden tener un procesamiento más fácil y económico, típico de los polímeros. Estos materiales compuestos deben tener una adecuada dispersión de partículas dentro de la matriz polimérica [1], en caso contrario la formación de agregados e incluso aglomerados puede dar lugar a propiedades finales (eléctricas o mecánicas) no deseadas. Por ejemplo, se pueden generar variaciones microscópicas de la permitividad eléctrica que puedan incrementar el campo eléctrico localmente produciendo descargas parciales [2]

Además, en el caso de los materiales compuestos en los que un polímero está relleno de nanopartículas, la interfase adquiere un papel muy importante a la hora de inducir cambios en las propiedades observadas, de ahí que muchos investigadores la traten como un tercer constituyente del material compuesto. Se considera interfase a la región que rodea a cada partícula, en la existe un gradiente de propiedades entre el polímero y el relleno o refuerzo. En dicha región la dinámica de las cadenas poliméricas puede ser alterada debido al contacto estrecho con la superficie del relleno (lo que daría lugar a una movilidad restringida o mejorada) [3].

La primera parte de este proyecto ha sido diseñar y optimizar un proceso de fabricación de películas de polimetilmetacrilato (PMMA) relleno con diferentes porcentajes en peso de nanopartículas de Titanato de Bario, de manera que se alcance una buena dispersión de partículas y se obtengan unos espesores uniformes¹.

La segunda parte busca caracterizar el material compuesto, prestando especial atención al estudio de la dinámica molecular del polímero bajo la influencia de la presencia de las partículas de BT. Para ello se estudiarán todas las relajaciones térmicas del PMMA (temperatura de transición vítrea) mediante DSC.

Además, y con el objetivo de obtener más información acerca de los procesos que puedan ocurrir en el material compuesto durante esta transición, se ha realizado el seguimiento de la fluorescencia una sonda fluorescente (Dansil Cadaverina), que se halla inmersa en el polímero. Su emisión, medida con espectroscopia de fluorescencia, es tan sensible a los cambios en sus alrededores más inmediatos, que una muy pequeña cantidad basta para obtener información a nanoescala de los materiales en los que está inmersa, tales como variaciones en el volumen libre [4] y posibles tensiones transmitidas a través de la interfase como consecuencia de cambios que en el refuerzo con la temperatura, como por ejemplo en el tamaño de sus

¹ Cuando el espesor de la película disminuye y existen interacciones favorables entre el polímero y el sustrato sobre el que se deposita, se observa estabilidad o aumento en la T_g mientras que cuando el espesor disminuye en una película con poca interacción con el sustrato se observa una bajada de la T_g

partículas al pasar su temperatura de Curie (cambio de la fase tetragonal del BT a la fase cúbica).

Para terminar con la caracterización de los materiales preparados se realizará un estudio de termodegradación por análisis termogravimétrico, TGA, y estudio morfológico (análisis de la dispersión de partículas en el interior de la matriz polimérica) mediante microscopía electrónica de barrido, SEM.

OBJETIVOS

1. Diseñar las condiciones óptimas de procesado de materiales para obtener películas de espesor controlado y dispersión de partículas uniforme.
2. Caracterización de los materiales obtenidos: a) morfológica y b) termodegradación.
3. Estudio de la dinámica molecular del PMMA bajo el efecto de la presencia de partículas submicrométricas de titanato de bario: a) a escala macroscópica por DSC y a escala nanoscópica por espectroscopía de fluorescencia.

ABSTRACT

Recently, nanocomposites based on polymer and inorganic nanoparticles have received a lot of attention due to their optimal mixture of typical ceramic materials properties with an easier processing typical from polymers. These composites must have an appropriate dispersion of nanoparticles within the polymer matrix; otherwise undesired effects may appear due the formation of agglomerates, such as slightly microscopic variations of permittivity that can increase locally the electrical field yielding to local discharges.

Composite materials are made of a polymer matrix and its reinforcement. Additionally on nanocomposites, the interphase plays an important role on inducing important changes on the properties observed, and is also considered as part of the constituents. The interphase is defined as the area which surrounds each particle where the polymer chain dynamics may be altered due to intimate contact with nanoparticles (resulting in restricted or enhanced mobility), plus the surrounding matrix influenced by the immediate layer.

The first part of this project is to design and optimize a fabrication of PMMA film with different quantities of barium titanate nanoparticles, in order to achieve a good dispersion within the polymer matrix and a homogeneous thickness.

The second part is about composite characterization, specially focused on finding the glass transition temperature, by DSC. This temperature is relevant because after it significant changes on material morphology are shown, and therefore changes on its properties..

Additionally, and with the aim of obtaining more information about internal processes that may happen within the composite along this transition, a fluorescence label has been attached to the composite. This label is located immersed within the polymer matrix and its emission, measured with fluorescence spectroscopy, is so sensitive to any change on its surroundings, that only with a small quantity is enough to obtain a nanoscale information such a free volume variations and possible stressed transmitted across the interface as a consequence of changes on the filler with temperature (particle size changes).

Finally, to complete a fully characterization and observe with more detail nanoparticles dispersion, measures have been taking using TGA and SEM.

FUNDAMENTOS

POLÍMEROS

Un polímero consiste en moléculas de cadena larga, constituidas por unidades repetitivas, monómeros, que se conectan entre sí. Puede haber miles o millones de unidades en una sola molécula de polímero. La mayoría de los polímeros se basan en el carbono y, por consiguiente, son considerados sustancias químicas orgánicas.. Los polímeros forman organismos vivos y son parte de los procesos vitales de todos los seres vivos sobre la Tierra, pero con excepción del caucho natural, casi todos los materiales poliméricos usados en ingeniería son sintéticos y están hechos mediante procesos químicos [5].

El crecimiento en las aplicaciones de los polímeros sintéticos es realmente impresionante, el uso anual de los polímeros excede al de los metales, en términos de volumen. Las razones de la importancia comercial y tecnológica de los polímeros son las siguientes: 1) se pueden moldear para conformar partes de intrincada geometría, sin necesidad de procesamientos posteriores, 2) poseen propiedades tales como baja densidad con respecto a los cerámicos y a los metales, buena relación resistencia-peso para ciertos polímeros, alta resistencia a la corrosión, baja conductividad eléctrica y térmica, 3) volumétricamente los polímeros son competitivos en costo con los metales, 4) requieren menos energía que los metales para su producción, debido fundamentalmente a que las temperaturas de trabajo de éstos materiales son generalmente mucho más bajas, 5) algunos son traslúcidos y transparentes, lo cual los hace competitivos con el vidrio en algunas aplicaciones, 5) se usan ampliamente en materiales compuestos.

Por otro lado, los polímeros tienen generalmente las siguientes limitaciones: 1) baja resistencia con respecto a la de los metales y los cerámicos, 2) bajo módulo de elasticidad o rigidez (en el caso de los elastómeros, ésta puede ser una característica favorable), 3) las temperaturas de servicio se limitan sólo a unos cientos de grados debido al ablandamiento de los termoplásticos, o a la degradación de los termoestables, 4) algunos polímeros se degradan cuando se someten a la luz del sol y a otras formas de degradación, y 5) las propiedades viscoelásticas pueden ser una limitación distintiva en aplicaciones que implican carga.

CLASIFICACIÓN

Termoplásticos (TP): son materiales sólidos a temperatura ambiente, pero cuando se someten a temperaturas de algunos cientos de grados se convierten en líquidos viscosos. Esta característica permite conformarlos fácil y económicamente. Son reprocesables, es decir, pueden someterse repetidamente a ciclos de calentamiento y enfriamiento sin que se degraden significativamente².

Termoestables (TS): No se pueden reprocesar, no toleran ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento como hacen los termoplásticos. Con el calentamiento inicial, se ablandan y fluyen

² Existe degradación aunque no sea un proceso lento. Los termoplásticos se deterioran químicamente con calentamientos y enfriamientos repetidos y también cuando se someten a temperaturas por debajo de T_m (envejecimiento térmico), lo que también implica un deterioro químico lento.

para ser moldeados. Además, con la temperatura también se da una reacción química que endurece el material y lo convierte en un sólido infusible. Si este polímero termoestable se recalienta, se degrada por pirolisis en lugar de ablandarse.

Elastómeros: son polímeros que exhiben una extrema extensibilidad elástica, cuando se someten a esfuerzos mecánicos relativamente bajos. Algunos elastómeros pueden estirarse alargando 10 veces su longitud y luego recuperan completamente su forma original. Aunque las propiedades son bastante diferentes a las de los termoestables, comparten una estructura molecular similar a la de éstos.

ESTRUCTURA: POLÍMEROS LINEALES, RAMIFICADOS Y DE CADENA TRANSVERSAL

A continuación, se muestran las diferentes estructuras de los polímeros: a) lineal, característica de los termoplásticos; b) ramificada; c) entrecruzada suelto, como un elastómero; y d) entrecruzado firme o estructura de red, como en los termoestables. (Figura 1)

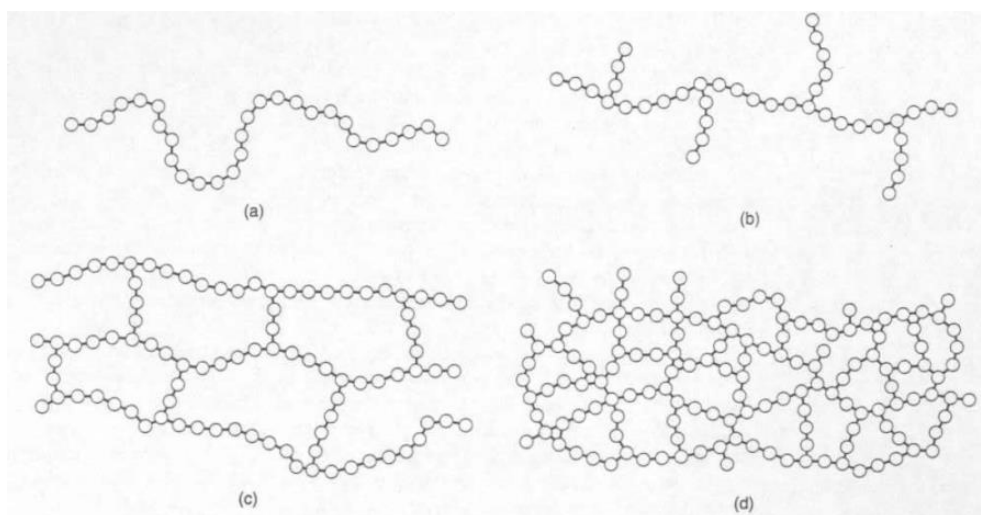


Figura 1 Diferentes estructuras de las moléculas [5]

La presencia de ramificaciones transversales en los polímeros tiene un efecto significativo en sus propiedades. Los polímeros termoplásticos siempre poseen estructuras lineales, ramificadas o una mezcla de ambas. Las ramificaciones aumentan el enmarañamiento entre las moléculas, haciendo que los polímeros sean generalmente más fuertes en estado sólido y más viscosos en el estado plástico o líquido. Los termoestables y los elastómeros son polímeros encadenados transversalmente. El encadenamiento transversal es la causa de que el polímero fije su estructura química o fragüe. Como la reacción es irreversible, el efecto es un cambio permanente en la estructura del polímero; si se somete a calentamiento puede degradarse o quemarse, pero no fundirse. Los termoestables tienen un alto grado de encadenamiento transversal, mientras que en los elastómeros es bajo.

CRISTALINIDAD

Los polímeros pueden tener dos estructuras, amorfa y cristalina. No todos los polímeros pueden formar cristales, pero para aquellos que sí pueden, el grado de cristalinidad (fracción en masa, o volumen, de polímero que se encuentra cristalizado) es siempre menor que 100%. Conforme aumenta la cristalinidad en un polímero se incrementa: 1) la densidad, 2) la rigidez,

resistencia y tenacidad, 3) la resistencia al calor y 4) si el polímero es transparente en estado amorfo se convierte en opaco cuando cristaliza parcialmente.

Los polímeros lineales (termoplásticos) consisten en largas moléculas con miles de monómeros repetidos. La cristalización en estos polímeros involucra el plegado de éstas moléculas sobre sí mismas hacia atrás y hacia adelante para lograr un arreglo muy regular de los monómeros (Figura 2-a). La región cristalizada se llama cristalita, y pueden adoptar forma de láminas que se mezclan aleatoriamente con el material amorfo, como se muestra en (Figura 2-b)

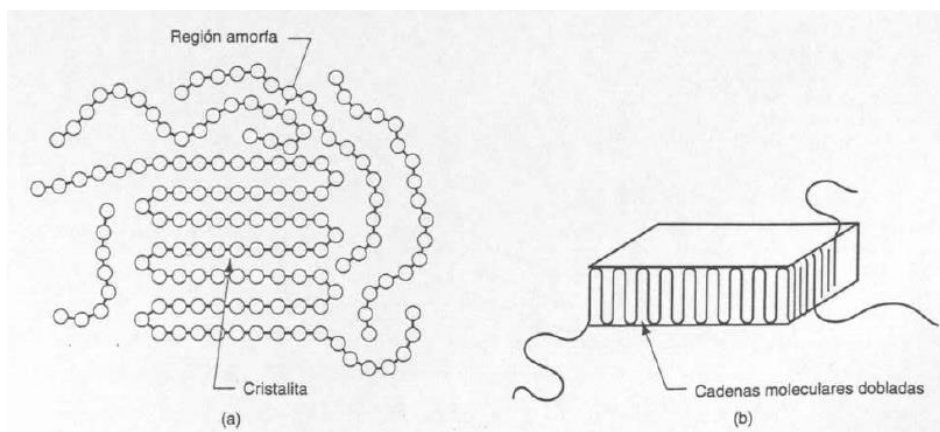


Figura 2 Regiones cristalizadas en un polímero [5]

Numerosos factores determinan la capacidad o tendencia de un polímero a formar regiones cristalinas dentro del material. Estos factores son: 1) sólo los polímeros lineales pueden formar cristales; 2) estereorregularidad, los polímeros isotácticos siempre forman cristales, los sindiotácticos algunas veces y los atácticos nunca; 3) los copolímeros rara vez forman cristales, debido a su irregularidad molecular; 4) los enfriamientos lentos promueven la formación y crecimiento de cristales; 5) las deformaciones mecánicas, como el estirado de termoplásticos calentados, tiende a alinear la estructura e incrementar la cristalización, y 6) los plastificantes reducen el grado de cristalinidad.

COMPORTAMIENTO TÉRMICO

El comportamiento térmico de los polímeros con estructuras cristalinas es diferente al de los polímeros amorfos. El efecto de la estructura puede observarse en una gráfica de volumen específico ($1/\rho$) con respecto a la temperatura (Figura 3). Un polímero altamente cristalino presenta un punto de fusión, T_m , donde su volumen sufre un cambio abrupto, mientras que un polímero amorfo no lo sufre. Sin embargo, conforme desciende la temperatura, se aprecia un cambio en la pendiente para el polímero amorfo a la altura de la T_g o temperatura de transición vítrea, por debajo de la cual el material es duro y frágil.

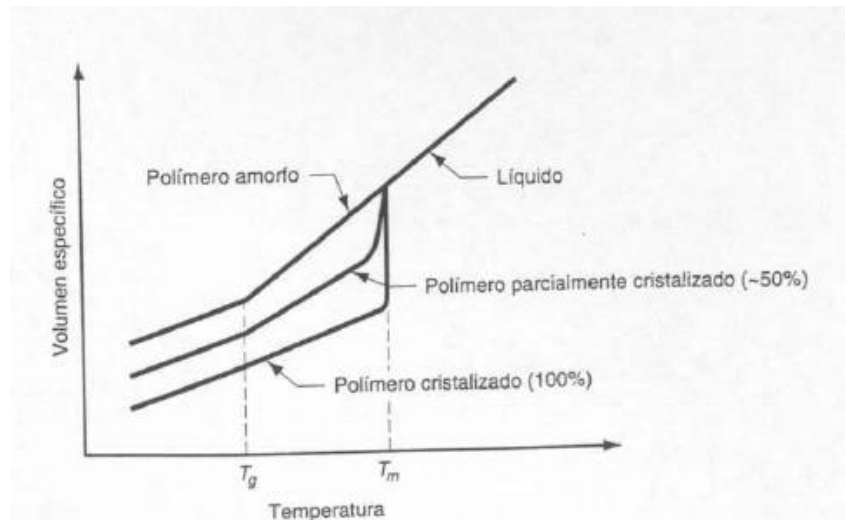


Figura 3 Comportamiento de los polímeros en función de la temperatura [5]

Los materiales termoplásticos pueden moverse hacia arriba y hacia abajo en la curva que se ha descrito anteriormente en múltiples ocasiones. La razón de este comportamiento son las macromoléculas lineales (ramificadas), que no se encadenan transversalmente cuando se les calienta. Por el contrario, los termoestables y los elastómeros sufren un cambio químico al calentarse que hace que las moléculas se unan covalentemente, adoptando una estructura permanentemente.

La movilidad de las cadenas [6] tiene un efecto decisivo en el valor final de la T_g . Los factores que afectan a los movimientos son: 1) *volumen de los grupos laterales*, cuanto mayor sea el volumen del grupo lateral, mayor será la T_g ; 2) *interacciones moleculares*, las fuerzas de atracción entre moléculas o entre átomos de moléculas distintas son de gran importancia en la T_g . Las fuerzas de Van der Waals, interacciones bipolares y enlaces de hidrógeno aumentan la cantidad de energía necesaria para desorganizar las cadenas y por tanto, la T_g ; 3) *volumen libre*, cuanto mayor sea el volumen libre, mayor libertad de movimientos habrá, y menor será la T_g ; 4) *peso molecular*, a mayor peso moléculas menor movilidad, pues habrá menos extremos libres en el polímero, por lo tanto mayor T_g ; y 5) *cristalinidad*, la formación de cristales impide que movimientos de las cadenas, actuando como puntos de sujeción. Con lo que a mayor porcentaje de cristalinidad mayor será la T_g .

Por último cabe señalar que la manera en la que se llevan a cabo los procesos de calentamiento y enfriamiento puede cambiar la ruta que siguen. Por ejemplo, un enfriamiento rápido puede inhibir la formación de cristales e incrementar la temperatura de transición vítrea.

MATERIALES COMPUESTOS

INTRODUCCION

Un material compuesto es un sistema de materiales formado por dos o más fases físicas distintas, cuya combinación produce propiedades conjuntas que son diferentes de las de sus constituyentes [5]. La importancia tecnológica y comercial de los materiales compuestos se debe a que sus propiedades no solamente son diferentes de sus componentes sino que frecuentemente son superiores, obteniéndose diseños fuertes, rígidos, de peso muy ligero y con aplicaciones desde la aviación comercial hasta los equipos para deportes. Junto con estas ventajas hay también desventajas y limitaciones: las propiedades de muchos compuestos son anisotrópicas, están expuestos al ataque de agentes químicos y los métodos de manufactura para su conformado son lentos y costosos.

Como se ha descrito en la introducción, un material compuesto consta de dos fases: una primaria y otra secundaria. La fase primaria forma la *matriz* dentro de la cual se incorpora la segunda fase, a la que se denomina *refuerzo*, que puede ser en forma de fibras, partículas... La fase matriz puede ser cualquiera de los tres tipos de materiales básicos: polímeros, metálicos o cerámicos, mientras que el refuerzo puede ser también uno de los tres materiales básicos, o un elemento como carbono o boro.

CLASIFICACIÓN

La clasificación para materiales compuestos que se propone a continuación se basa en la fase matriz, aunque no es la única que se emplea:

- Compuestos en matriz metálica (MMC): Estos compuestos incluyen mezclas de cerámicos y metales como los carburos cementados, así como el aluminio o magnesio reforzado con fibras fuertes de alta rigidez.
- Compuestos de matriz cerámica (CMC): ésta es la matriz menos común de compuestos, materiales como el óxido de aluminio y el carburo de silicio pueden incorporarse con fibras para mejorar sus propiedades, especialmente en aplicaciones de alta temperatura.
- Compuestos en matriz de polimérica (PMC): Las resinas termoestables son los polímeros más ampliamente usados en los compuestos de matriz polimérica. Los epóxidos y los poliésteres se mezclan comúnmente con refuerzos de fibra. Los termoplásticos se refuerzan usualmente con polvos; y en la mayoría de elastómeros se utiliza el negro de humo.

POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

DESCRIPCIÓN

El PMMA es un termoplástico que pertenece al grupo de los acrílicos, que son polímeros derivados del ácido acrílico ($C_3H_4O_2$) y de sus compuestos [7]. Es un polímero amorfo, transparente e incoloro que se encuentra disponible en el mercado en pellets y hojuelas bajo los nombres de Plexiglas, Acrylite, Perspex, Plazcryn, Acrylplast, Altuglas, Lucite etc... El polimetilmetacrilato se produce por polimerización de radicales libres del metilmetacrilato en masa o en suspensión (Figura 4).

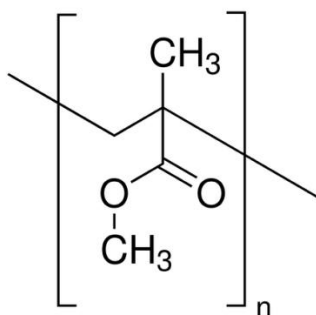


Figura 4 Estructura del PMMA ($C_5H_8O_2$)_n [8]

PROPIEDADES

Ópticas

Su propiedad principal es que posee una excelente transparencia (92% de transparencia e incoloro) (Tabla 1) que lo hace competitivo con el vidrio en aplicaciones ópticas, debido al doble enlace C=O (enlace plano) del grupo $COOCH_3$, que provoca que este grupo sea muy voluminoso y dificulte por lo tanto el apilamiento de las cadenas y por tanto la cristalinidad, hasta el punto de que el material es prácticamente amorfo. Su limitación con respecto al vidrio es una resistencia al rayado extremadamente más baja, por otro lado, el PMMA aporta una mejor resistencia al impacto y un menor peso

Además, al contrario que otros polímeros transparentes, el PMMA es poco sensible a la luz ultravioleta debido a que no presenta anillos bencénicos en su molécula, por lo que no amarillea con el tiempo [9].

| PROPIEDADES ÓPTICAS | VALOR | |
|---------------------|-------------|--------|
| | PMMA | VIDRIO |
| TRANSPARENCIA | 80 - 93 % | ≈90% |
| ÍNDICE REFRACCIÓN | 1,49 -1.498 | ≈1,5 |

Tabla 1 Propiedades ópticas PMMA y vidrio [7]

Eléctricas

La poca absorción de agua por parte del PMMA le hace apto para aplicaciones eléctricas en el ámbito de la industria. Sus propiedades dieléctricas son muy buenas, aunque el poliestireno y el LDPE son mejores. Su resistividad depende de la temperatura ambiente y de la humedad

relativa. La constante dieléctrica, así como el factor de pérdidas depende de la temperatura, la humedad del aire y la frecuencia (Tabla 2).

| PROPIEDADES ELÉCTRICAS | VALOR |
|---|--|
| RESISTIVIDAD ELÉCTRICA | $10^{14} - 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ |
| FACTOR DE PÉRDIDAS, 20°C, 1000 Hz, 60% humedad | 0,04 |
| CONSTANTE DIELECTRICA | 2,8 - 4 |

Tabla 2 Propiedades eléctricas del PMMA [7]

Mecánicas

En cuanto a las propiedades mecánicas presenta unos valores más que aceptables. Como se ha mencionado antes, la molécula tiene un grupo sustituyente muy voluminoso que limita su flexibilidad y le aporta una alta rigidez y dureza. Además, el PMMA ofrece muy buena resistencia a la tracción y una relativamente buena tenacidad, lo que le proporciona un buen comportamiento frente al impacto (Tabla 3). Estas características, unidas a su baja densidad, hacen del PMMA un material con amplio campo de aplicación. La limitación fundamental del PMMA, es su deficiente resistencia a la abrasión. Cualquier intento de mejora de resistencia al rayado o dureza superficial empeora alguna otra propiedad, como su resistencia al impacto.

| PROPIEDADES MECÁNICAS | VALOR |
|---------------------------|---------------|
| DUREZA ROCKWELL M | 63-97 |
| RESISTENCIA A LA TRACCIÓN | 47-79 MPa |
| ELONGACIÓN EN RUPTURA | 1-30% |
| MÓDULO ELÁSTICO | 2,2 - 3,8 GPa |

Tabla 3 Características mecánicas PMMA [7]

Químicas

Desde el punto de vista químico, hay que destacar que se trata de una molécula polar, lo que le aporta por un lado una alta reactividad química, por lo que admite bien todo tipo de colorantes y es soluble en algunos disolventes orgánicos (CHCl_3 , cetonas...), por lo que también se utiliza como base en adhesivos y pinturas. Por otro lado es resistente a muchos reactivos inorgánicos acuosos, incluidos ácidos y álcalis diluidos, lo que le proporciona una buena resistencia a la intemperie

Térmicas

El PMMA es un excelente aislante térmico ya que su coeficiente de conductividad térmica es de 0,16 W/mK, mientras que el de otro material con usos similares como por ejemplo el vidrio es de 0,64 W/mK [10]. (Tabla 4).

| PROPIEDADES TÉRMICAS | VALOR |
|----------------------------------|---|
| COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA | 60-130 $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$ |
| CALOR ESPECÍFICO | 1,46 - 1,47 J/g.°C |
| CONDUCTIVIDAD TÉRMICA | 0,19 – 0,24 W/M.k |
| TEMPERATURA DE FUSIÓN | 130 °C |
| TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA | 100 – 105 °C |

Tabla 4 Propiedades térmicas PMMA [5]

APLICACIONES

Algunos ejemplos de sus usos industriales incluyen luces traseras de automóviles, instrumentos ópticos y ventanas de avión. Otros usos del PMMA incluyen vidrios resistentes a los golpes, cabinas de ducha, tuberías transparentes, pinturas emulsificadas de látex, y juguetes.

TITANATO DE BARIO - $BaTiO_3$

INTRODUCCIÓN

El $BaTiO_3$ es uno de los materiales electrocerámicos clásicos, fue el primer material ferroeléctrico desarrollado. Su alta permitividad (ϵ), propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas y termoeeléctricas, y su elevado índice de refracción, lo convierten en un material ampliamente utilizado en la fabricación de componentes electrónicos como los condensadores cerámicos multicapa [10], y dispositivos ópticos.

Las propiedades del Titanato de Bario están fuertemente influenciadas por la presencia de defectos, especialmente vacantes de oxígeno. A través de modificaciones adecuadas se obtienen características muy interesantes para múltiples aplicaciones. Todos los materiales ferroeléctricos como el $BaTiO_3$ presentan cuatro propiedades generales: 1) en ausencia de un campo externo presentan polarización espontánea, 2) bajo la acción de un campo externo podemos invertir su polarización, 3) poseen dominios de polarización, y 4) sufren transiciones ferroeléctricas-paraeléctricas [11].

ESTRUCTURA

El $BaTiO_3$ tiene un punto de fusión congruente de 1612°C , por debajo del cual tiene una estructura hexagonal. Si se continúa con el enfriamiento, por debajo de 1460°C se observan los siguientes cambios cristalográficos, primero la estructura se convierte en cúbica perovskita, seguida de una transición a tetragonal por debajo de la temperatura de Curie (120°C), a la que se suceden una ortorrómbica y otra romboidal a 5°C y -90°C respectivamente [12], [13], (Figura 5).

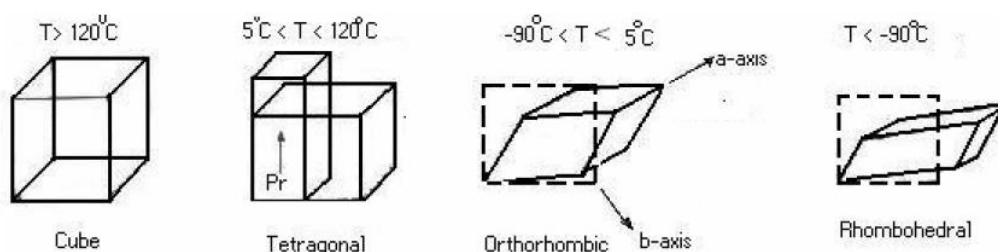


Figura 5 Cambios cristalográficos del $BaTiO_3$ [13]

La temperatura de Curie (T_c) está presente en todos los materiales ferroeléctricos. Por encima de ella, el material se encuentra en una fase paraeléctrica mientras que, a temperaturas menores, se comporta como un material ferroeléctrico. En el punto de Curie los materiales ferroeléctricos presentan una transición de fase paraeléctrica-ferroeléctrica. Cerca del punto de Curie las propiedades termodinámicas, incluyendo dieléctricas, elásticas, ópticas y constantes térmicas muestran un comportamiento inestable. Esto es debido a la distorsión de la estructura cristalina al cambiar de fase [14]

En la fase paraeléctrica, el titanato de bario posee una estructura cristalina de tipo perovskita, de fórmula ABO_3 . En la Figura 6-a se puede observar al ion Ba^{2+} en el centro de la celdilla unidad; los iones de titanato irían dentro de los octaedros de oxígeno. En la Figura 6-b se puede ver que el índice de coordinación de A (Ba^{2+}) es 12, mientras que el índice de

coordinación de B (Ti^{4+}) es 6. La variación del tamaño de los iones y los pequeños desplazamientos de los átomos que llevan a distorsionar la estructura y reducir la simetría tienen profundos efectos en las propiedades físicas. [13]

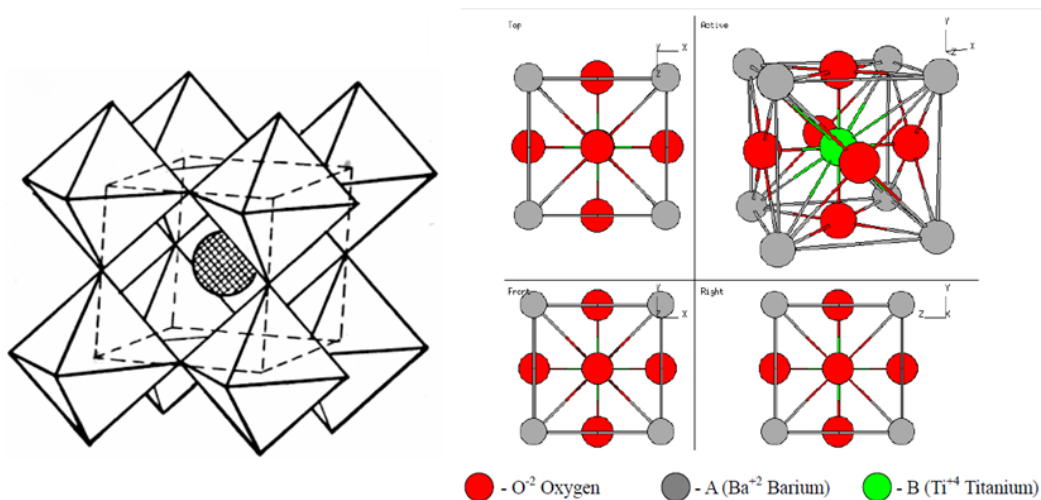


Figura 6 Estructura básica perovskita (a, [15]), (b, [13])

Cuando la temperatura disminuye por debajo de los $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, el material pasa a tener una estructura tetragonal con una fase ferroeléctrica (Figura 7). En esta estructura, el ion Ti^{4+} se desplaza a lo largo del eje c desde su posición centrosimétrica generando un dipolo eléctrico permanente. El alargamiento de la celdilla unidad en la estructura tetragonal en la dirección del eje c y la desviación del radio c/a desde la unidad se emplea como indicativo de la presencia de fase ferroeléctrica. [6]

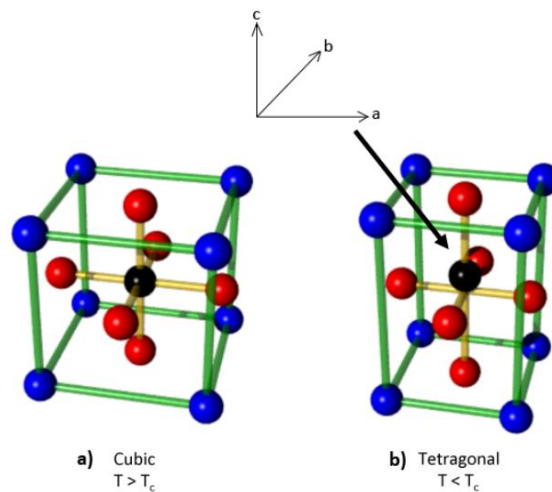


Figura 7 Comparativa de estructuras cúbica y tetragonal. [6]

La fase ferroeléctrica se mantiene si se sigue disminuyendo la temperatura, para las estructuras ortorrómbica y romboidal.

Por último, no solamente cambia la estructura cristalográfica, sino también las dimensiones de la red debido a la distorsión de los octaedros de TiO_6 a medida que se enfría desde la alta temperatura a la que se encuentra la fase cúbica. Debido a que éstos octaedros distorsionados

están acoplados juntos, aparece una polarización espontánea muy grande, lo que da lugar a un gran aumento de la constante dieléctrica y a una gran dependencia de ésta debido a la temperatura, como se muestra a continuación (Figura 8) [13]. Los cuatro picos que se muestran en la figura corresponden con las transiciones de fases.

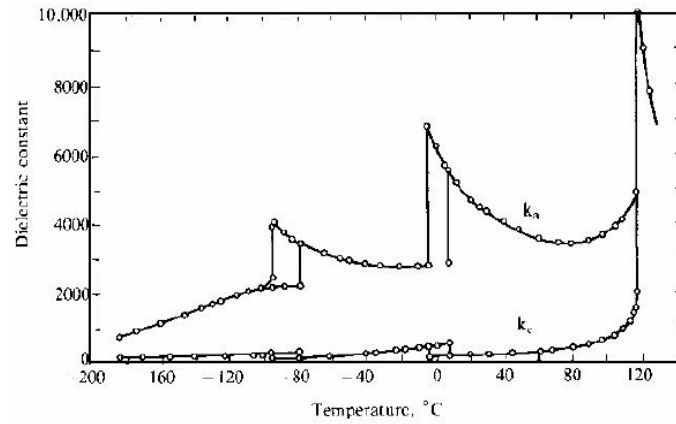


Figura 8 Constante dieléctrica del BaTiO_3 en función de la temperatura [13]

APLICACIONES

Los cerámicos ferroeléctricos generalmente están presentes en las memorias portátiles, micrófonos y condensadores de alta eficiencia. Por otro lado, las aplicaciones de la piezoelectricidad están relacionadas con la transformación de tensiones mecánicas en señales eléctricas y viceversa (captadores de presión, de fuerza o de aceleración, transductores electroacústicos) [6]. Sin embargo, el uso de BaTiO_3 para aplicaciones piezoeléctricas está limitado por el pequeño coeficiente piezoeléctrico de la fase tetragonal, estable a temperatura ambiente.

ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

INTRODUCCIÓN

La fluorescencia [16] es un método óptico que se encuentra dentro de los llamados *procedimientos luminiscentes moleculares*, que también incluyen a la fosforescencia molecular y a la quimioluminiscencia. Es importante diferenciar fluorescencia y fosforescencia; estos fenómenos se parecen en que la excitación se consigue mediante la absorción de fotones, por ello se conocen como *fotoluminiscencia*, sin embargo, se diferencian en que las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia (singulete excitado/estado fundamental) no conllevan un cambio de espín del electrón y, por lo tanto, presentan una vida corta cesando la luminiscencia casi inmediatamente ($<10^{-5}$ s), mientras que en la fosforescencia (triplete/estado fundamental) sí, el tiempo de vida medio del estado triplete es mayor, y la radiación se mantiene durante varios segundos. En la mayoría de los casos, la emisión fotoluminescente, tanto si es de fluorescencia como de fosforescencia, es de mayor longitud de onda (menor energía) que la radiación utilizada para su excitación (desplazamiento de Stokes).

La medida de la intensidad de fotoluminiscencia o de quimioluminiscencia permite la determinación cuantitativa de un conjunto de especies inorgánicas y orgánicas importantes. Uno de los aspectos más atractivos de la luminiscencia es su inherente sensibilidad, sin embargo, esto puede convertirse en un inconveniente debido a los efectos de las interferencias procedentes de la matriz de la muestra. Otra ventaja de los métodos fotoluminiscentes radica en sus amplios intervalos de linealidad.

Diagramas de niveles de energía para las moléculas fotoluminiscentes (Jablonski)

La figura a continuación muestra un diagrama de niveles de energía parcial para una molécula fotoluminiscente. La *línea horizontal gruesa* que se encuentra en la parte inferior de la figura representa la energía del estado fundamental de la molécula, que normalmente es un estado singulete y se designa S_0 . Las *líneas gruesas superiores* son los niveles de energía de los estados vibracionales fundamentales de los tres estados electrónicos excitados. Las dos líneas situadas a la izquierda representan los estados electrónicos *singulete* primero (S_1) y segundo (S_2). La *línea de la derecha* (T_1) representa la energía del primer estado electrónico *triplete*. Como ocurre normalmente, la energía del primer estado triplete excitado es menor que la energía del correspondiente estado siguiente. Por último, tal como sugieren las *líneas horizontales finas*, cada uno de los cuatro estados electrónicos están asociados con los distintos niveles de energía vibracionales.

Como muestra la Figura 9, la excitación de la molécula se puede producir por la absorción de dos bandas de radiación, una centrada alrededor de la longitud de onda λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) y la segunda alrededor de la longitud de onda más corta λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$). Se puede observar que el proceso de excitación da como resultado la conversión de la molécula a cualquiera de los diversos estados excitados vibracionales, y además, que la excitación directa desde el estado fundamental a un estado triplete excitado no se representa porque no tiene lugar de forma significativa, ya que los picos de absorción debidos a este proceso son varios órdenes de magnitud menos intensos que los correspondientes a las transiciones singulete/singulete excitado.

En cuanto a la *desactivación*, una molécula excitada puede volver a su estado fundamental mediante una combinación de varias etapas. Como muestran las *flechas verticales* rectas de la figura anterior, dos de estas etapas, *fluorescencia* y *fosforescencia*, conllevan la emisión de un fotón de radiación. Las otras etapas de desactivación, indicadas por flechas onduladas, son procesos no radiantes. Otro proceso relevante en la desactivación es la *relajación vibracional*, que es una consecuencia del exceso de energía vibracional de las especies excitadas, que se pierde como consecuencia de las colisiones entre éstas y las moléculas de disolvente (o en caso de un material compuesto, de la matriz). Una consecuencia de la relajación vibracional es que la banda de fluorescencia para una transición electrónica dada se desplaza hacia menores frecuencias o longitudes de onda más largas respecto a la banda de absorción (desplazamiento de Stokes). Por último, falta mencionar otros procesos que son la conversión interna y externa, su diferencia consiste en que la *conversión interna* describe los procesos intermoleculares por los cuáles la molécula pasa a un estado electrónico de más baja energía sin emisión de radiación mientras que la *conversión externa* implica interacción y transferencia de energía entre la molécula excitada y el disolvente (o matriz).

Las conversiones externas e internas compiten con tanto éxito con la *fosforescencia* que este tipo de emisión se observa normalmente sólo a bajas temperaturas, en medios altamente viscosos o en moléculas que están adsorbidas sobre superficies sólidas

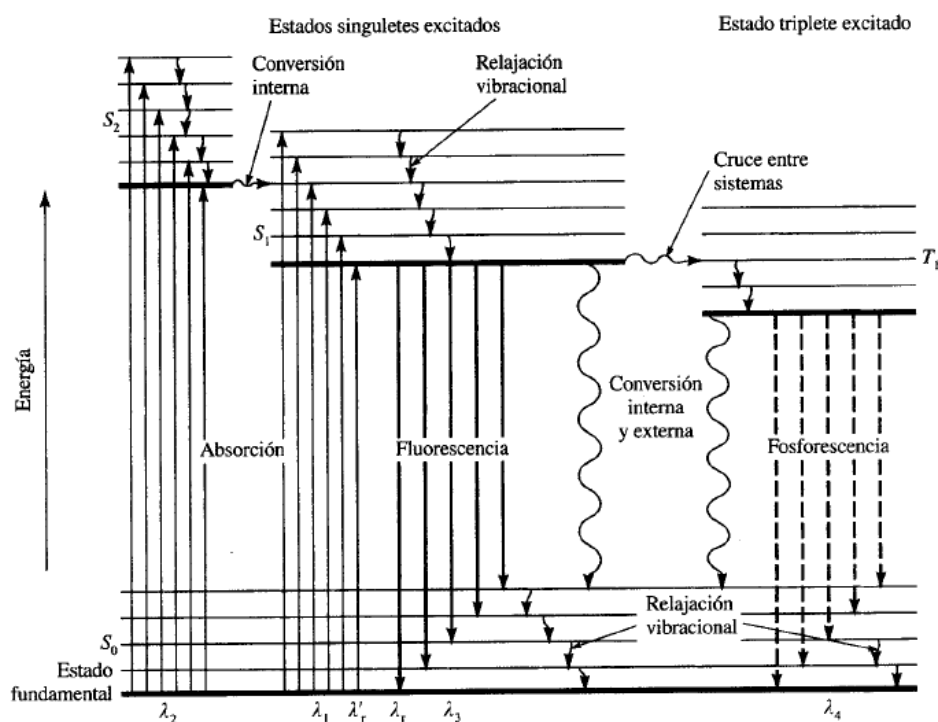


Figura 9 Diagrama Jablonski [16]

ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN

Los *espectros de excitación* se obtienen midiendo la intensidad luminiscente a una longitud de onda fija mientras se varía la longitud de onda de excitación, un espectro de excitación es prácticamente idéntico a uno de absorción realizado bajo las mismas condiciones. Por otro lado, los *espectros de fluorescencia (de emisión)* suponen la excitación a una longitud de onda fija mientras se registra la intensidad de emisión como función de la longitud de onda. Como

ya se ha señalado, la fotoluminiscencia normalmente tiene lugar a longitudes de onda más largas que las longitudes de onda de excitación. Por lo tanto, es de esperar que los picos de fluorescencia en los espectros de emisión se den a mayor longitud de onda (menor energía) que en los de excitación.

PARÁMETROS FOTOFÍSICOS

Para una correcta interpretación de los resultados es necesario tener en cuenta los siguientes parámetros fotofísicos:

- a) λ_{MAX} : Longitud de onda de emisión del máximo de intensidad de una banda
- b) Φ : Rendimiento cuántico de fluorescencia, expresado generalmente como intensidad de fluorescencia. Se puede calcular a partir de las constantes de velocidad relativas k_x de los procesos por los que el estado singulete excitado más bajo se desactiva [16]: fluorescencia (k_f), cruce entre sistemas (k_{ces}), conversión externa (k_{ce}), conversión interna (k_{ci}), predisociación (k_{pd}), y disociación (k_d)

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_{ces} + k_{ce} + k_{ci} + k_{pd} + k_d} \quad (1)$$

- c) τ_f : Tiempo de vida
- d) p: polarización de la fluorescencia
- e) Anchura a media altura: anchura de la banda de emisión a la mitad de la altura máxima
- f) I_{INT} : Intensidad integrada, definida como el área bajo la curva del espectro

$$\langle I \rangle_{INT} = \int I(\nu) d\nu \quad (2)$$

- g) $\langle \nu \rangle$: Primer momento de la banda de emisión, que representa la energía promedio de la emisión global de la molécula fluorescente empleada.

$$\langle \nu \rangle = \frac{\sum I(\nu_i) \cdot \nu_i}{\sum I(\nu_i)} \quad (3)$$

$I(\nu_i)$ es la intensidad de fluorescencia a un número de onda de emisión ν_i , por tanto, la variación del parámetro $\langle \nu \rangle$ representa el desplazamiento promedio de las bandas de emisión.

ESPECTROFLUORÍMETRO

Es el instrumento empleado para medir la fluorescencia, la figura de abajo muestra una configuración característica. Casi todos los instrumentos de fluorescencia utilizan ópticas

de doble haz tal como se muestra (Figura 10), para compensar las fluctuaciones en la potencia de la fuente.

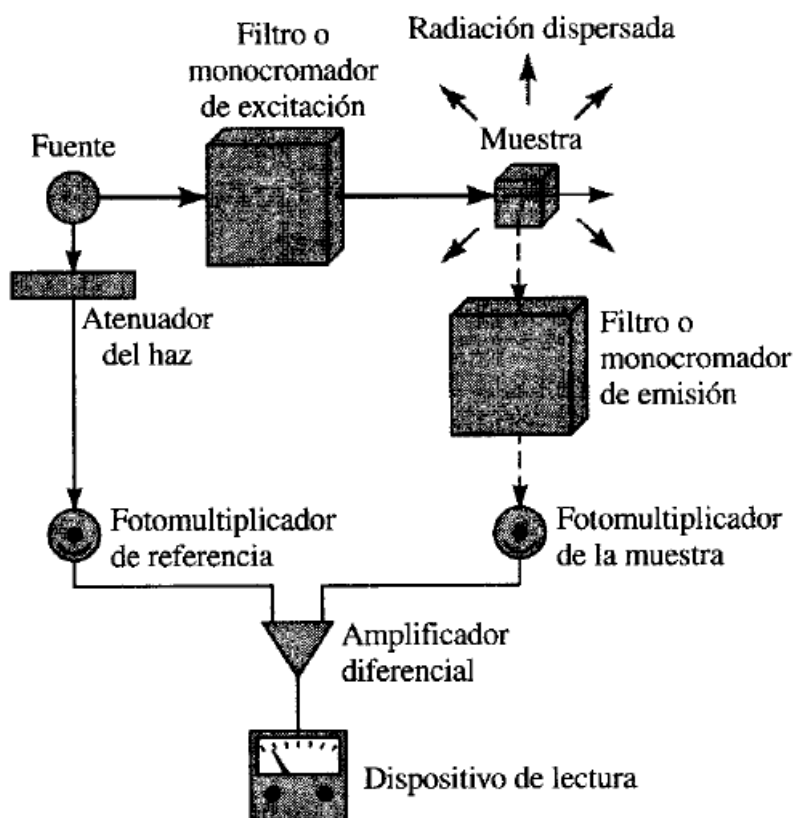


Figura 10 Componentes de un espectrofluorímetro [16]

El haz de la muestra pasa primero a través de un filtro o un monocromador de excitación, que transmite la radiación que provocará la fluorescencia pero que excluye o limita la radiación de la longitud de onda de la emisión fluorescente. La fluorescencia se propaga desde la muestra en todas las direcciones pero lo más conveniente es observar la que forma un ángulo recto con el haz de excitación; a otros ángulos, la dispersión producida en la disolución y en las paredes de las cubetas aumenta y se pueden cometer grandes errores en la medida de la intensidad. La radiación emitida llega a un fotodetector después de haber pasado por un segundo filtro o monocromador que aísla la fluorescencia para su medida. El haz de referencia pasa a través de un atenuador que reduce su potencia a aproximadamente la de la radiación fluorescente. Las señales procedentes del fotomultiplicador de la muestra y del de referencia se dirigen a un amplificador diferencial cuya salida se visualiza en un medidor o en un registro.

FLUORESCENCIA DANSIL CADAVERINA

La fluorescencia de la Dansil Cadaverina puede entenderse observando su estructura (Figura 11), en la que se aprecian grupos funcionales aromáticos, que son los que presentan la fluorescencia más intensa y útil. Además, la condensación de estos anillos produce un aumento de la absortividad molar del pico de absorción, lo que disminuye el tiempo de vida del estado triplete, favoreciendo así la fluorescencia ya que el estado excitado la bloquea. Por otro lado, la ausencia de halógenos, ácidos carboxílicos y grupos carbonilo [16] son factores que favorecen aún más la fluorescencia.

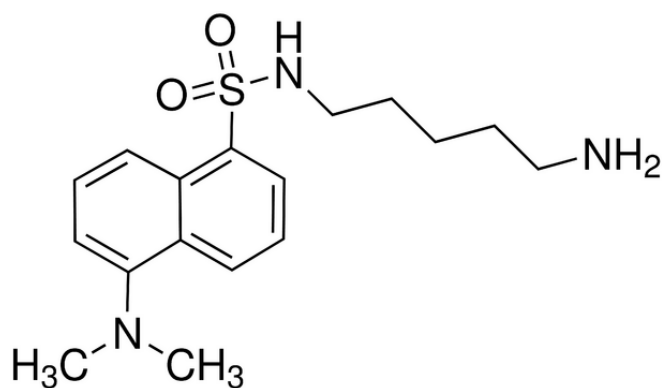


Figura 11 Estructura Dansil Cadaverina. N- (5-Aminopentil)-5-dimetilaminonaftaleno-1-sulfonamida. [17]

VARIACIÓN DE LA FLUORESCENCIA CON LA TEMPERATURA. EFECTO DEL DISOLVENTE

Un aumento de la temperatura está relacionado con una disminución en el rendimiento cuántico o intensidad fluorescente, ya que al aumentar la frecuencia de las colisiones aumenta la probabilidad de desactivación por conversión externa. El aumento de temperatura también produciría una disminución en la viscosidad del disolvente, lo que aumentaría la probabilidad de conversión externa y conduciría al mismo resultado. Los cambios de temperatura también pueden producir desplazamientos de los espectros hacia el rojo o azul, a este efecto se le denomina termocrómico

Por otro lado, los cambios en la polaridad del disolvente, es decir, en la uniformidad de distribución de las cargas eléctricas, influyen en los espectros fluorescentes, pudiendo producir desplazamientos tanto hacia longitudes de onda mayores (rojo) como menores (azul). Dichos desplazamientos, conocidos como efectos solvatocrómicos, se deben a los cambios que se producen en los niveles energéticos fundamental y excitado al modificarse la polaridad del disolvente, lo que implica cambios en los gap de energía entre ellos y, por lo tanto, diferentes estabilizaciones. Consecuentemente, las variaciones en la posición, intensidad y forma de los espectros de absorción pueden ser medidas directas de interacciones específicas entre el soluto y las moléculas del solvente, como se podrá observar más adelante en los resultados (Figura 46). Si la longitud de onda de absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda más grandes o de menor energía por efecto del solvente el efecto se denomina “desplazamiento batocrómico”, mientras que si se desplaza hacia longitudes de onda menores o de mayor energía por efecto del solvente o por sustituyentes, se denomina “hipsocrómico” [18].

CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

INTRODUCCIÓN

La calorimetría [19] se puede definir de manera sencilla como la medida del calor. Debido a que los procesos físicos, químicos y biológicos generan o absorben calor cuando se llevan a cabo, la medida del calor puede proporcionar información sobre la forma en la que se desarrollan los mismos, informa sobre si proceso es endotérmico o exotérmico, y su duración.

La calorimetría de barrido diferencial consiste en evaluar las transformaciones físicas y químicas en función de un flujo de calor suministrado a velocidad constante a una cápsula que contiene la muestra estudiada y a otra cápsula vacía que sirve de referencia y que no sufre cambios en el intervalo de temperaturas estudiado. Es importante que las cápsulas estén cerradas herméticamente a fin de evitar cambios en la humedad. Lo que se registra es la diferencia en el flujo de calor que hay que suministrar a la muestra y a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas. Si la muestra tiene una capacidad calorífica mayor que la referencia, habrá que suministrarle más calor para mantener las temperaturas. Esta técnica es la más común para determinar transiciones de fase de compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos

INSTRUMENTACIÓN

Para obtener los datos en calorimetría de barrido diferencial se utilizan dos tipos de métodos [19]. En la *DSC de potencia compensada* la muestra y el material de referencia se calientan por calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas de las muestras se aumentan (o disminuyen) linealmente. En la *DSC de flujo de calor*, se mide la diferencia en cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. A pesar de que los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación de los dos es esencialmente diferente.

La siguiente figura (Figura 12) muestra un esquema de una celda de *DSC de flujo de calor* comercial, que será el empleado en este trabajo. El calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoelectrónico de constantan calentado eléctricamente. Los platillos pequeños de aluminio para la muestra y la referencia se colocan sobre plataformas elevadas formadas en el disco de constantan. El calor se transfiere a través de los discos hacia la muestra y la referencia a través de los dos platillos. La diferencia entre el flujo de calor hacia la muestra y la referencia se controla mediante unos termopares de Chromel/constantan sujetos a la parte inferior de la plataforma. Se puede demostrar que la diferencia entre la cantidad de calor que fluye hacia los dos platillos es directamente proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar. La temperatura de la muestra se estima por la unión de Chromel/alumel colocada debajo del disco de la muestra

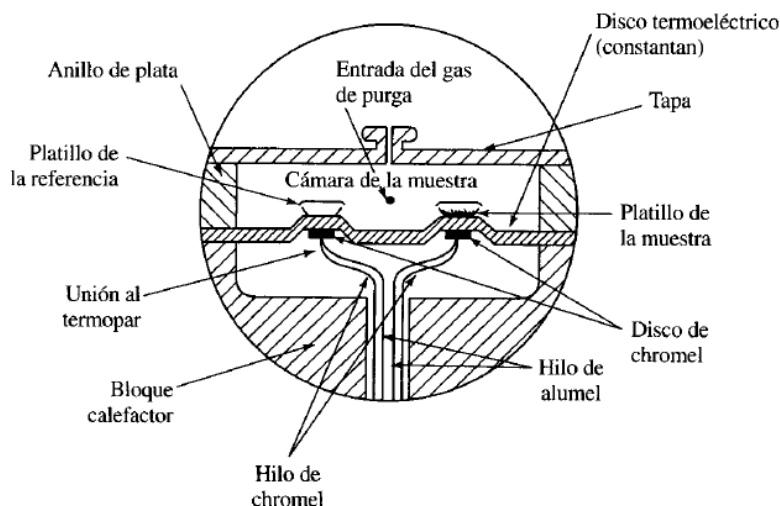


Figura 12 Esquema de una celda de DSC de flujo de calor [19]

TERMOGRAMA DEL DSC

Capacidad calorífica

El flujo de calor (1) dividido por la velocidad de calentamiento (2), nos permite obtener el calor suministrado dividido por el aumento de la temperatura, o lo que también se conoce como capacidad calorífica (3)

$$\frac{q}{t} = \frac{\text{calor}}{\text{tiempo}} = \text{Flujo de calor} \quad (4)$$

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{\text{Variación de la temperatura}}{\text{tiempo}} = \text{Velocidad de calentamiento} \quad (5)$$

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = c_p = \text{Capacidad calorífica} \quad (6)$$

Etapas del termograma del DSC

El DSC además de determinar la capacidad calorífica nos permite medir las etapas siguientes del polímero cuando se sigue calentando, y que se muestran a continuación en la Figura 13. Después de una cierta temperatura, la curva se desplaza hacia arriba de repente, esto significa que el flujo de calor aumenta y por lo tanto la capacidad calorífica del polímero. La *transición vítrea* es una característica de sólo la porción amorfa de un sólido semicristalino, y es el punto donde se pasa de fase vítrea a una fase gomosa. El valor medido de Tg depende del peso molecular del polímero, humedad, % de sólidos, y de la tasa de calentamiento o enfriamiento.

Por encima de la transición vítrea, los polímeros tienen una gran movilidad y cuando llegan a la temperatura adecuada han ganado la suficiente energía para crear estructuras ordenadas llamadas cristales. Cuando esto ocurre, los polímeros liberan calor (transición exotérmica) y por lo tanto hace falta menos flujo de calor para hacer que la temperatura del platillo aumente. Esta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor vs temperatura. La temperatura en el punto más bajo de la depresión se

considera la *temperatura de cristalización del polímero*, T_c . El área de la depresión proporciona la energía latente de cristalización del polímero e indica si el polímero es realmente capaz de cristalizar. Un polímero 100% amorfo no muestra depresión, ya que no cristaliza.

Al seguir calentando el polímero por encima de su T_c se llega a la última transición térmica que se denomina fusión. Al alcanzar la *temperatura de fusión*, T_m , los cristales poliméricos comienzan a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan las estructuras ordenadas y comienzan a moverse libremente. Esto aparece en el termograma como un pico ya que, cuando los cristales poliméricos se funden deben absorber calor (calor latente de fusión) y la temperatura del polímero no se incrementa hasta que se hayan fundido todos los cristales, por lo que es necesario suministrar una mayor cantidad de calor (transición endotérmica) para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que a la que lo hace la cápsula de referencia. En calor latente de fusión se obtiene midiendo el área de este pico. Se considera la temperatura en la parte superior del pico T_m .

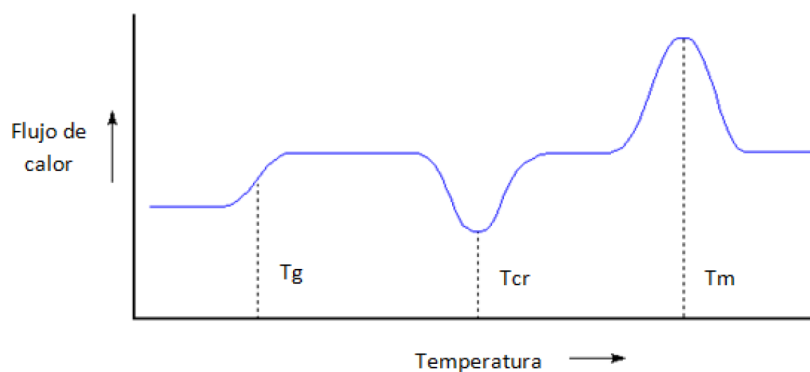


Figura 13 Termograma de un polímero [19]

Sin embargo, no todas las fases están presentes en cada termograma. La depresión que forma la cristalización y el pico de fusión sólo aparecen en los polímeros capaces de formar cristales, y los polímeros completamente amorfos no presentan cristalización ni fusión. Al observar atentamente la curva se aprecia una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones de cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea no hay ninguna depresión ni ningún pico, esto es porque durante la transición no hay calor latente, simplemente un cambio en la capacidad calorífica del polímero. Cuando esto ocurre nos hallamos en un caso de transición de segundo orden, mientras que la fusión y cristalización, que sí tienen calor latente, son denominadas transiciones de primer orden.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

INTRODUCCIÓN

En un análisis termogravimétrico [16] se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina *termograma* o *curva de descomposición térmica*.

Quizá las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentran en el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los patrones de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y en algunos casos pueden ser utilizados con finalidades de identificación. La siguiente figura muestra cómo se puede utilizar un termograma para el análisis cuantitativo de un material polimérico. La muestra es un polietileno que ha sido dopado con partículas finas de carbón. Este análisis sería difícil por la mayor parte de los otros métodos analíticos.

INSTRUMENTACIÓN

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría (Figura 14) constan de: 1) una balanza analítica sensible, 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para promover una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y 4) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.

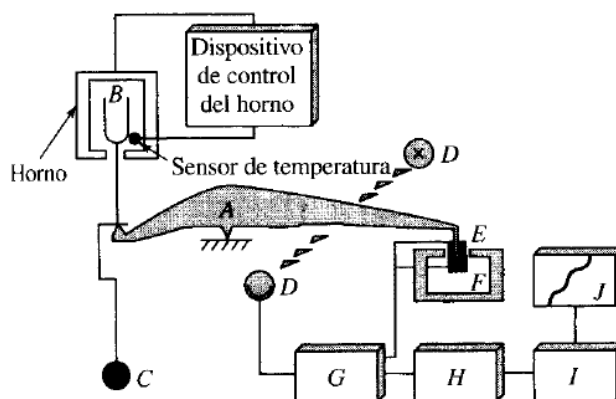


Figura 14 Componentes de una termobalanza: A, brazo; B, copa y soporte de la muestra; C, contrapeso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de la tara; I, amplificador; J, registro [16]

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

INTRODUCCIÓN

En muchos campos de la química, de las ciencias de los materiales, de la geología y de la biología, es cada vez de más importancia el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico para obtener tal información fue la microscopía óptica, que todavía es una técnica importante para la caracterización de superficies. Sin embargo, la resolución de la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz. Normalmente, la información se obtiene sobre las superficies con una resolución, considerablemente elevada, mediante tres técnicas, la microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de barrido de efecto túnel (STM), y microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

Para obtener una imagen por cada una de estas técnicas la superficie de la muestra sólida se barre mediante un rastreo programado, con un haz de electrones muy fino focalizado o con una sonda adecuada. El rastreo programado es similar al utilizado en un aparato de televisión, en el que un haz de electrones primero barre la superficie en línea recta (dirección x), vuelve a la posición inicial, y por último es desplazado hacia abajo (dirección y) un incremento establecido. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Durante este proceso de barrido se recibe una señal por encima de la superficie (dirección z) y se almacena en un ordenador donde posteriormente se convierte en imagen.

En un microscopio electrónico de barrido [16] se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales, entre las que se incluyen los electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones; y la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones. Hay que remarcar que la primera señal (SE) ofrece información sobre la textura de la superficie de la muestra, apareciendo en colores más brillantes las zonas que se encuentran más cerca del detector y más oscuras las que se encuentran más lejos; mientras que la segunda (BSE, "blackscattered") proporciona información sobre los componentes, siendo más brillantes los elementos de mayor peso molecular.

INSTRUMENTACIÓN

La siguiente figura (Figura 15) muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio electrónico de barrido y una microsonda electrónica de barrido. Obsérvese que se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones pero mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X.

Los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío [20]. En ella se encuentran los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo, que sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. El barrido, controlado mediante la aplicación de señales eléctricas, se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las

lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección y .

Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones x e y se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación uno a uno entre la señal producida en una posición particular en la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT. El aumento (M) en la imagen SEM viene dado por:

$$M = W/w \quad (7)$$

Donde W es la anchura de la pantalla CRT y w es la anchura de una única línea de barrido a lo largo de la muestra. Puesto que W es constante, el aumento crece al disminuir w . Esta relación implica que teóricamente se podría alcanzar un aumento prácticamente infinito. Sin embargo, muchos otros factores limitan el aumento que se alcanza a un intervalo que va desde $\times 10$ a $\times 100.000$.

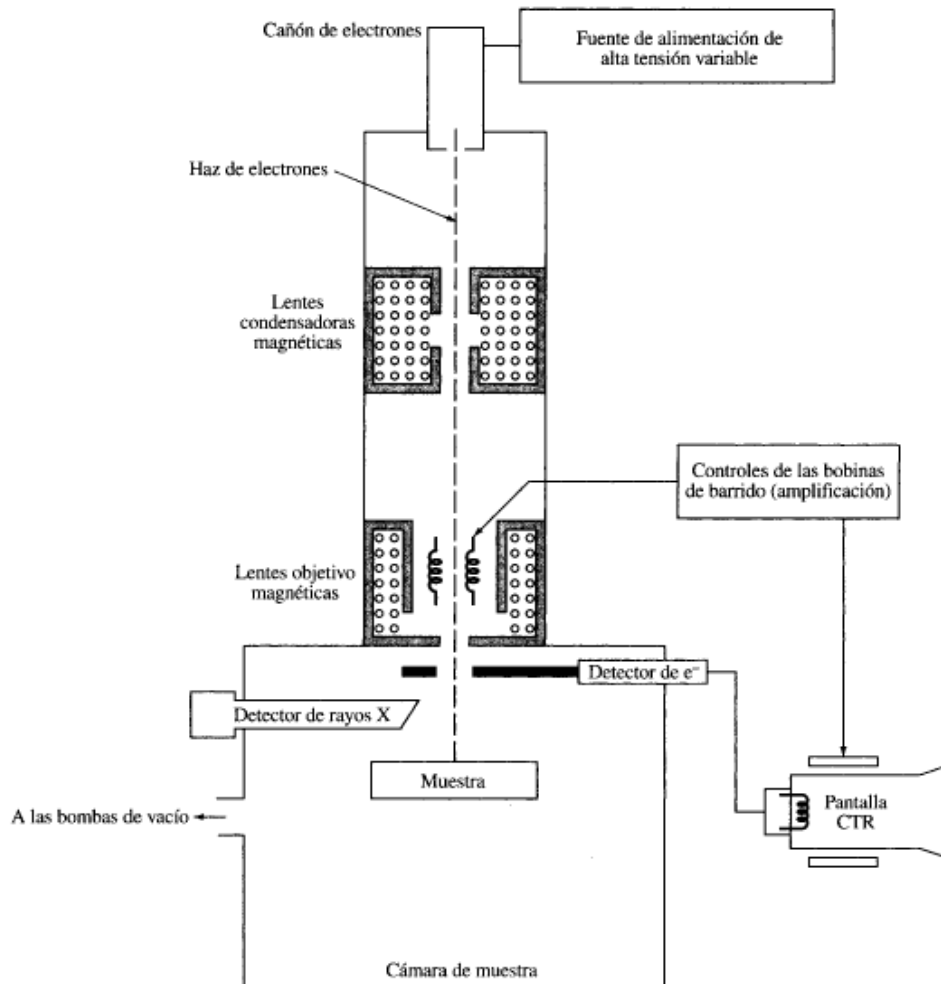


Figura 15 Esquema de un SEM [16]

MUESTRA Y SOPORTE DE LA MUESTRA

Las cámaras de muestra están diseñadas para permitir cambios rápidos de muestras y para ello, se utilizan bombas de vacío de alta capacidad que permiten disminuir la presión hasta 10^{-7} bares o incluso menos. El soporte de la muestra es, en muchos instrumentos, capaz de sujetar por el borde muestras de varios centímetros. Además, el portaobjetos puede moverse en las direcciones x , y , y z y rotar alrededor de cada uno de los ejes, pudiéndose observar las superficies de las muestras casi desde cualquier perspectiva.

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Además, las muestras que son conductoras de la electricidad son también buenas conductoras de calor, lo que minimiza su degradación térmica. La mayoría de las muestras biológicas y muchas muestras minerales no son conductoras, por ello, se han desarrollado una gran variedad de técnicas que poder obtener imágenes SEM de éstas; entre ellas, las más comunes implican el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada producida por evaporación por bombardeo o por evaporación al vacío. Independientemente del método que se utilice se debe encontrar un equilibrio para la obtención de un recubrimiento delgado y uniforme que sea conductor y el grosor adecuado para que no enmascare los detalles de la superficie.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES

POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

Se ha empleado PMMA (número CAT: 04554) suministrado por Polyscience, en forma de polvo de 200 μm de diámetro, y de peso molecular promedio en masa (Mw) 25000.

TITANATO DE BARIO (BaTiO_3)

Para el relleno se ha empleado BaTiO_3 (número CAS: 12047-27-7) de Nanostructured & amorphous materials, con un tamaño de partículas de 200 nm y estructura tetragonal [21]. El material se suministra en forma de agregados de partículas de unos 2 micrómetros (Figura 16)

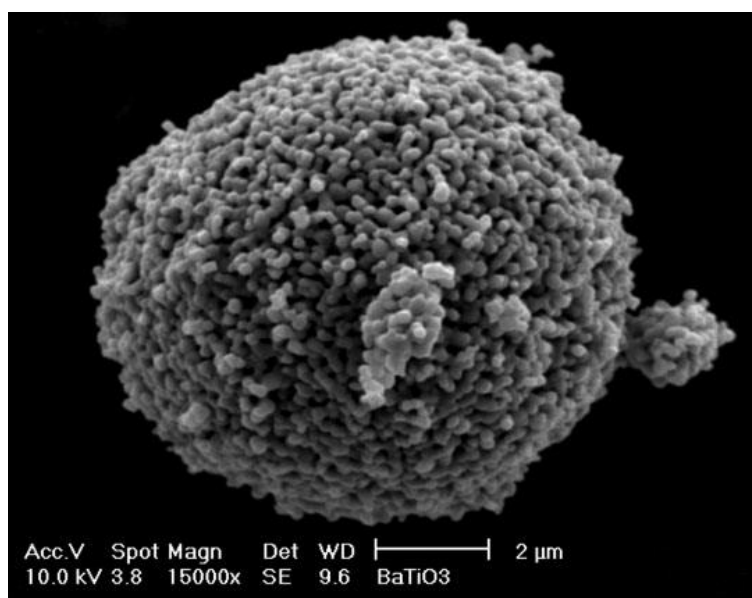


Figura 16 SEM del Titanato de Bario empleado [21].

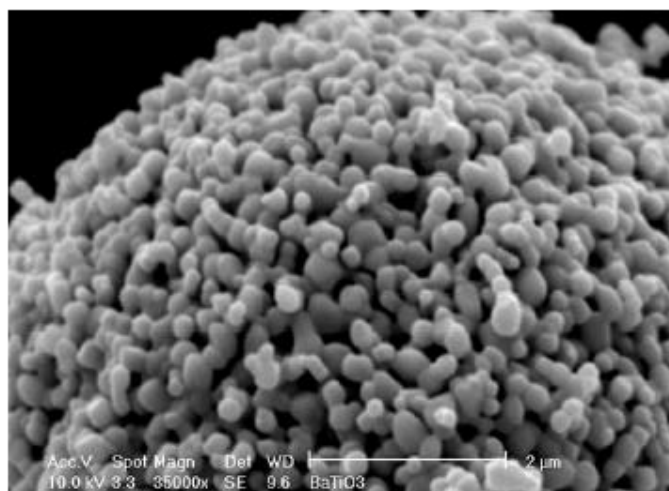


Figura 17 SEM del Titanato de Bario empleado [2].

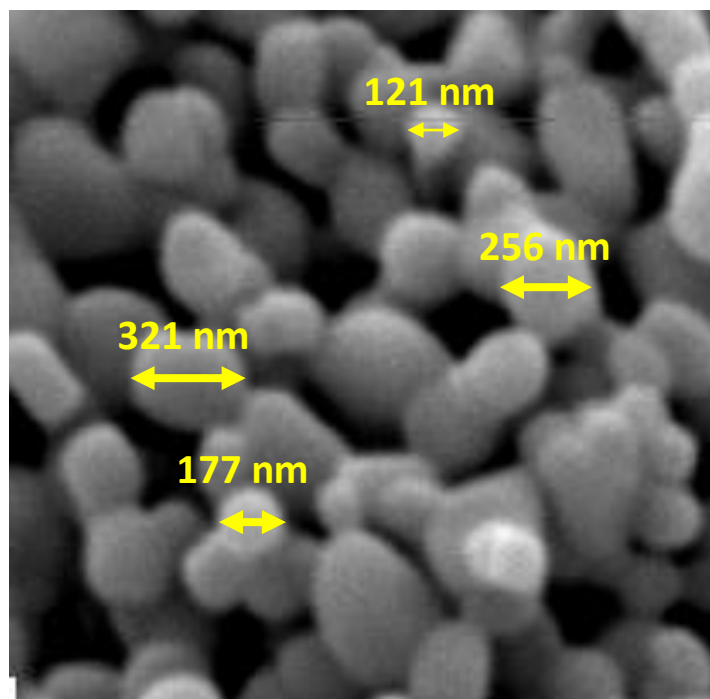


Figura 18: Zoom de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de la figura 17. [22]. Para tener una medida más precisa se acudió a la técnica de Dispersión de luz dinámica (DLS).

SONDA FLUORESCENTE: DANSIL CADAVERINA (DNS)

El empleo de una sonda fluorescente tiene como función, como se ha detallado brevemente en la introducción, el obtener una información extra acerca de lo que ocurre en el material compuesto en el momento de la transición térmica ya que su emisión es muy sensible a los cambios en la polaridad y rigidez en su entorno más inmediato.

En este trabajo se ha utilizado Dansil Cadaverina ($\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$), suministrada por Sigma-Aldrich. A continuación se detallan algunas de sus principales características (Tabla 5):

| CARACTERÍSTICA | VALOR |
|--------------------------------|-------------------------|
| PESO MOLECULAR | 335,46 g/mol |
| NÚMERO DE REGISTRO CAS/ EINECS | 10121-91-2/ 233-326-9 |
| DENSIDAD | 1,171 g/cm ³ |
| PUNTO DE FUSIÓN | 137-138 °C |
| PUNTO DE EBULLICIÓN | 515,8 °C a 760 mm Hg |
| PUNTO DE INFLAMACIÓN | 265,7 °C |

Tabla 5 Propiedades Dansil Cadaverina [23]

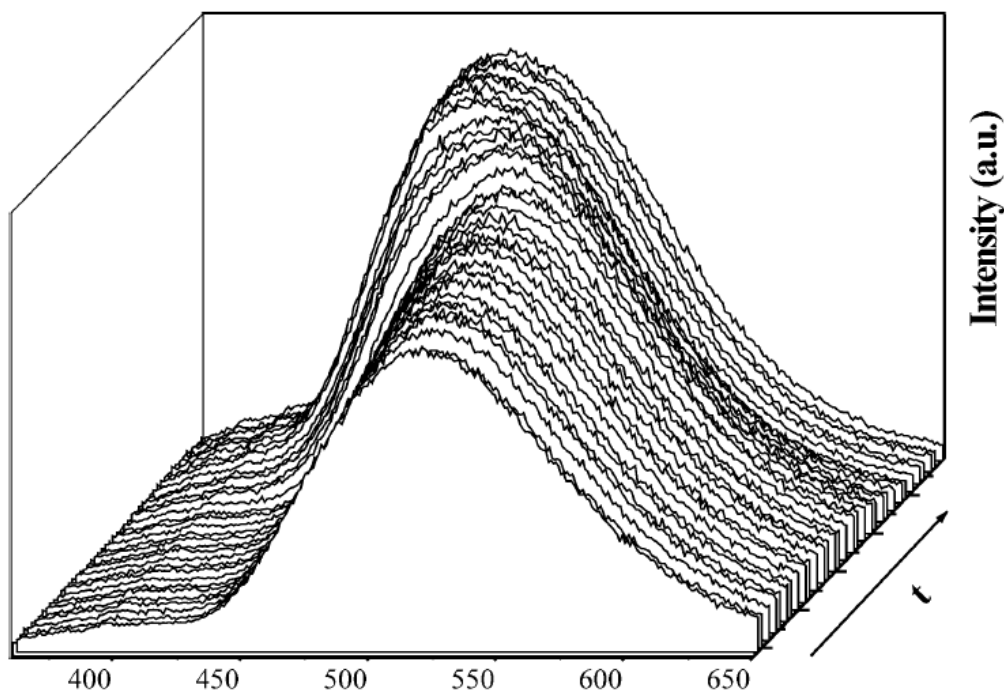


Figura 19 Evolución de la banda de emisión de fluorescencia del Dansil Cadaverina con el tiempo de curado a 40°C. Material compuesto de fibra de vidrio recubierta con 3-aminopropiltrietoxilano inmersa en resina epoxy [24].

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS

En primer lugar las partículas se sometieron a un tratamiento en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante 180 min. Se sigue un método basado en el de Amir Habib et al [25]. De esta manera se asegura desagregar las partículas tal y como se encuentran en el material suministrado comercialmente. Tras el tratamiento se ha podido comprobar que, efectivamente, las partículas dejan de formar agregados.

HINCHAMIENTO Y DISOLUCIÓN DEL PMMA

Se prepara una solución de PMMA en THF. Durante el hinchamiento, el disolvente difunde en el polímero; las pequeñas moléculas de disolvente ocupan posiciones entre las macromoléculas del polímero, que logran separarlas para conseguir la disolución [26]. A continuación, se agita en un agitador orbital de barras para hacer disolver el polímero.

DISPERSIÓN DEL TITANATO DE BARIO

Después, se prepara una dispersión con las cantidades correspondientes de nanopartículas de Titanato de Bario, en 3 gramos de THF, a la que se aplicará un tratamiento con ultrasonidos para evitar la aglomeración de las partículas y así favorecer su dispersión.

PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE DNS

Se prepara una disolución de 100 ml de Dansil Cadaverina en THF con una concentración de 10^{-4} M. La concentración de sonda en la matriz polimérica será de 10^{-4} moles/kg de polímero:

$$m_{CAD} = n_{CAD} \cdot PM \Rightarrow \boxed{m = [CAD] \cdot V \cdot PM} \quad (8)$$

$[] = \frac{n}{V}$

Luego se necesitan

$$m_{CAD} = 10^{-4} \frac{\text{mol CAD}}{\text{l}} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{l} \cdot 335,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \boxed{3,355 \text{ mg CAD}} \quad (9)$$

MEZCLA DE PMMA Y TITANATO DE BARIO

Una vez finalizados los ultrasonidos se adiciona la disolución de polímero sobre la dispersión de partículas.

La solución resultante pesa 10 g, contiene un 10% total de compuesto y sigue una proporción 1:9 (1 g de material y 9 de disolvente), disminuyendo de ese gramo el PMMA en proporción a la cantidad de nanopartículas añadida.

ADICIÓN DE LA SONTA

Posteriormente a la mezcla de PMMA y disolvente, se añade la cantidad de sonda correspondiente en cada caso. A continuación se muestra como ejemplo uno de los cálculos del volumen de disolución de sonda fluorescente que hay que añadir para mantener la proporción de 10^{-4} moles/kg en la muestra que contiene 1g de PMMA (PMMA_DNS):

Necesitaremos extraer la siguiente cantidad de la disolución de sonda, que está a 10^{-4} M

$$10^{-4} \frac{\text{mol CAD}}{\text{Kg PMMA}} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{Kg PMMA} = 10^{-7} \text{mol CAD} \quad (10)$$

$$\boxed{V_{CAD}} = \frac{10^{-7} \text{mol CAD}}{\text{moles que necesito de CAD en polímero}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{\frac{10^{-4} \text{mol CAD}}{\text{proporción de CAD en } d^{on} \text{ sonda}}} = \boxed{1 \text{ ml}} \quad (11)$$

Siguiendo esta proporción, se añaden las cantidades correspondientes al resto de muestras.

EVAPORACIÓN Y CASTING

Una vez que se dispone en el mismo recipiente la disolución que contiene las cantidades correspondientes de PMMA, titanato de Bario, sonda y THF, se procede a la evaporación. Con el objetivo de mejorar la dispersión de partículas y evitar su acumulación en el fondo por acción de la gravedad, el vial es agitado en el agitador orbital a 480 rpm durante este proceso, que dura aproximadamente una hora dependiendo de las condiciones de temperatura y humedad del laboratorio. Cuando la disolución ha alcanzado la viscosidad requerida, se vierte en un molde (casting) y se deja secar en una campana extractora para eliminar el disolvente restante.

La eliminación del disolvente es una parte crítica del proceso, ya que los restos del THF que se ha introducido entre las cadenas de polímero durante el hinchamiento pueden producir pequeñas burbujas durante el prensado, afectando a la homogeneidad final de la película. Por ello, es recomendable poner las muestras al vacío durante al menos una hora antes de procesarlas

PROCESADO DE PELÍCULAS EN PRENSA DE PLATOS CALIENTES

Por último, con el objetivo de homogeneizar el espesor y la dispersión en todas las películas, las muestras se procesarán en una prensa de platos calientes siguiendo un ciclo determinado de presión y temperatura. Las muestras se sacan del molde (casting) y se depositan entre dos planchas de 12x12 cm de aluminio. Para evitar la adhesión del material a las placas de aluminio, se colocan entre ambos dos láminas de poliamida (Kapton), tal y como se muestra en la siguiente figura (Figura 20)

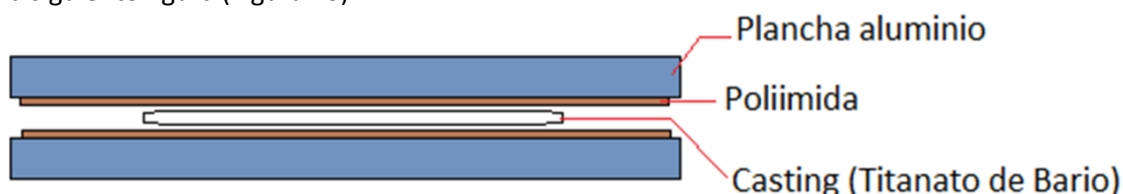


Figura 20 Esquema disposición planchas, lámina y casting en la prensa

Es importante indicar que el proceso de búsqueda de las condiciones óptimas de procesamiento ha ocupado gran parte del trabajo en este proyecto, pudiéndose encontrar a continuación un detalle de todas las pruebas realizadas y de las conclusiones obtenidas en base a la experiencia adquirida. (Tabla 6)

CONSERVACIÓN


Es necesario proteger tanto la disolución de sonda como estas muestras de la luz solar, ya que la sonda es fotosensible y puede afectar a los resultados finales.


PRUEBAS REALIZADAS



A continuación se detallan las diferentes pruebas que se realizaron con la prensa a fin de obtener una mejor homogeneidad y dispersión de partículas. Antes es necesario aclarar la nomenclatura empleada para nombrar a las diferentes muestras

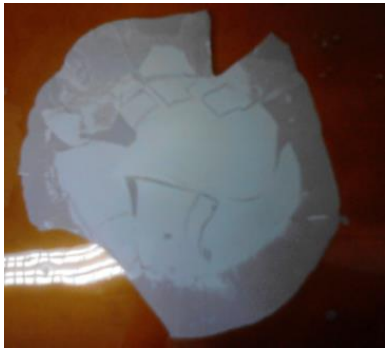

$$PMMA - (X[\%] \cdot BT) - (DNS) - dd/mm/aaaa$$

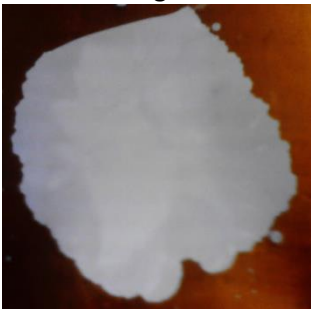
Donde PMMA es polimetilmetacrilato, BT es Titanato de Bario, DNS indica la presencia de la sonda Dansil Cadaverina, y la fecha hace referencia a cuando se comenzó el proceso de preparación. Así, por ejemplo, una muestra llamada PMMA 20 BT DNS 13/9/2013 nos indica que es polimetilmetacrilato, con un 20% de partículas de titanato de Bario, con sonda Dansil Cadaverina, y que se comenzó a preparar el 13 de septiembre de 2013.

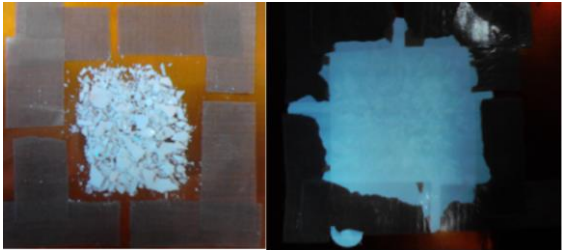
| CICLO | MUESTRAS | CONDICIONES | | RESULTADOS Y OBSERVACIONES |
|----------|---|------------------|------------------|---|
| | | [°C, min] | [kN, min] | |
| 16/9/13 | PMMA 13/9/2013 | 180, 30 | 20, 15 | Fallos en el prensado debido a una mala evaporación del disolvente atrapado en el PMMA (aparecen burbujas). |
| | | 30, 5 | 90, 15 | |
| | | | 20, 1 | |
| 24/9/13 | 1.PMMA 20BT 13/9/2013 | 180, 45 30, 5 | 20, 20 90, 30 | <p>Las muestras se han introducido previamente en la estufa a 40 °C durante 15h para eliminar el disolvente restante. Se observa que 1 y 2 siguen presentando burbujas. Se aplica vacío durante 12h sobre las muestra 3 consiguiendo finalmente solucionar este problema.</p> <p>La dispersión de partículas obtenida no es buena ya que al sobrepasar la T_m, 160 °C, el polímero no dispone de la viscosidad necesaria para arrastrar las partículas,</p>  <p>Figura 21 PMMA 20BT CAD 13/9/2013 (3ª)</p> |
| | 2.PMMA 20 BT DNS 13/9/2013 | | | |
| | 3. PMMA 20BT DNS 13/9/2013 (reprocesado) | | | |
| 21/10/13 | 1.PMMA 20BT 14/10/2013 | 170, 45 30, 5 | 20, 20 90, 30 | <p>El último reprocesado a 150 °C consigue una dispersión aceptable. Se aprecia un abombamiento en el centro de la poliamida (Kapton), debido a que la prensa ha aplicado demasiada presión estando el polímero en un estado más viscoso (por debajo de su T_m), esto podría acabar dañando incluso la plancha de aluminio, lo que acabaría creando problemas de uniformidad en el espesor. Por este motivo se descarta este ciclo, ya que el espesor de la preforma es mayor que el de una película reprocesada, y por tanto el riesgo de dañar la plancha sería mayor.</p> |
| | 2.PMMA 20BT 14/10/2013 (reprocesado) | 160, 45 30, 5 | 20, 20 90, 30 | |
| | 3.PMMA 20BT 14/10/2013 (reprocesado) | 150, 45 30, 5 | 20, 20 90, 30 | |

| | | | | |
|----------|---|------------------|------------------|---|
| 29/10/13 | PMMA 20BT DNS 14/10/2013 | 140, 60 30, 5 | 20, 35 90, 30 | <p>Se ha aumentado el tiempo que está a mínima presión y se ha bajado la temperatura. Con estos cambios se pretende primero dar más tiempo al material para que se caliente antes de empezar a aplicar presión (y así subsanar el abombamiento), y segundo conseguir una mayor viscosidad que permita al PMMA arrastrar mejor a las partículas y así conseguir una mejor dispersión.</p> <p>En este caso se ha usado el compuesto directamente desde el casting en vez de ser un reprocesado como antes, obteniéndose una mala dispersión. Hay que seguir bajando la temperatura</p>  <p>Figura 22 PMMA 20BT CAD 14/10/2013</p> |
| | PMMA 20BT DNS 21/10/2013 | 130, 60 30, 5 | 20, 35 90, 30 | Se sigue obteniendo una dispersión parecida a la prueba anterior. |
| 4/11/13 | PMMA 20BT DNS 21/10/2013 (reprocesado) | 120, 35 30, 5 | 20, 20 90, 20 | <p>En este caso se ha optado por una fase de “calentamiento” más corta, con un tiempo a presión mínima de 20 minutos, igual al del ciclo del 21/10 en el que se logró una relativamente buena dispersión. El motivo es que se observa que pese a que se está bajando la temperatura no hay mejoras significativas en la dispersión. Esto puede deberse a que la viscosidad del material no sea suficiente para arrastrar las partículas a la presión mínima, y por lo tanto sea necesario calentarlo durante menos tiempo y aplicar más presión antes.</p> <p>Los resultados son muy buenos, pero nuevamente nos encontramos con el problema de que se trata de un reprocesado, se hace necesario hacer una prueba con una muestra directamente del casting para comprobar que el método funciona</p> |

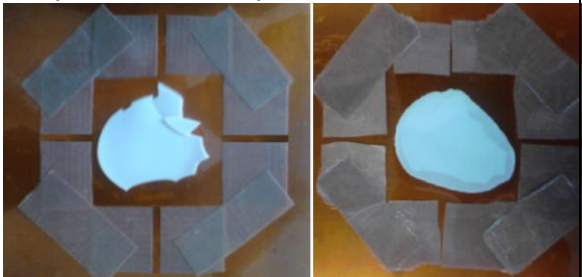

| | | | | |
|----------|---|-----------------|------------------|--|
| | | | |  <p>Figura 23 PMMA 20BT CAD 21/10/2013</p> |
| | PMMA 20BT 21/10/2013 | | | Si premo la preforma directamente seguimos teniendo una mala dispersión |
| 13/11/13 | PMMA 20 BT DNS 4/11/2013 | 90, 30 30, 5 | 20, 15 90, 20 | Debido a que se sigue obteniendo una mala dispersión a temperaturas por encima de la Tg (105°C), se hace una prueba por debajo de ella. A esta temperatura el polímero está muy viscoso por lo que debe arrastrar todas las partículas. En efecto, se obtiene una muy buena dispersión pero se produce una pequeña muesca en la plancha de aluminio, por lo que no es un método adecuado |
| | PMMA 20 BT DNS 4/11/2013 (reprocesado) | 90, 35 30, 5 | 20, 20 45, 20 | <p>El mismo material se reprocesa a la misma temperatura, aunque calentando durante 5 minutos más para dejar que alcance bien los 90 grados. La presión por el contrario se ha rebajado a la mitad con el objetivo de no dañar el aluminio. En estas condiciones no se daña la plancha pero el polímero prácticamente no fluye, obteniéndose además una película de bastante espesor.</p>  <p>Figura 24 PMMA 20BT CAD 4/11/2013(reprocesado)</p> <p>Como se trata de un reprocesado se hace otra prueba con una muestra directamente del casting, obteniéndose de nuevo una mala dispersión.</p> |

| | | | | |
|----------|--|------------------|------------------|--|
| | PMMA 20 BT 4/11/2013 | | | <p>El resultado es inesperado, ya que se aprecian partículas en el centro aun estando por debajo de la Tg. Los fragmentos del casting se encuentran en la misma posición en la que estaban antes de procesar el filme, puede que debido a una combinación de poco tiempo calentando a muy baja temperatura y después presionando a sólo 45 kN</p>  <p>Figura 25 PMMA 20BT 4/11/2013</p> |
| 14/11/13 | PMMA 20 BT 4/11/2013 (reprocesado) | 100, 75 30, 5 | 20, 60 45, 20 | <p>Hasta ahora se ha observado que por muy por debajo y muy por encima de la Tg se obtienen malas dispersiones. En este ciclo se ha intentado procesar el filme justo por debajo de la temperatura de transición vítrea. Para asegurarnos de que todo el material se encuentra a esa temperatura calentamos a presión mínima durante una hora y después aplicamos una presión baja. La dispersión es homogénea, pero nuevamente nos hayamos en el caso de un reprocesado</p>  <p>Figura 26 PMMA 20BT 4/11/2013 (reprocesado)</p> |

| | | | | |
|----------|--|----------------------------|------------------|---|
| 15/11/13 | PMMA 20 BT DNS 4/11/2013 (reprocesado) | 130, 30 90, 45 30, 5 | 20, 60 45, 20 | <p>En esta muestra se mantienen las condiciones de presión y se intenta un cambio de estrategia con la temperatura, en vez de mantener el material siempre a la misma temperatura se pretende primero “ablandarlo” por encima de la T_g, para después irlo calentando por debajo de ésta con el objetivo de que se encuentre en un punto intermedio de las dos en el momento en el que se empieza a aplicar más presión. Sigue sin haber una dispersión completamente homogénea</p>  <p>Figura 27 PMMA 20BT CAD 4/11/2013 (repr.)</p> |
| 18/11/13 | PMMA 20 BT DNS 14/11/2013 | 130, 30 80, 45 30, 5 | 20, 60 45, 20 | <p>Se observan partículas concentradas en el centro, por lo que se baja la temperatura a la que se calienta al comenzar a aplicar presión, con el objetivo de encontrarnos en un punto más próximo a la T_g. No se producen diferencias significativas con respecto al intento anterior.</p> |
| | PMMA 20 BT DNS 14/11/2013 (reprocesado) | 110, 90 30, 5 | 20, 30 90, 65 | <p>Se vuelve a la estrategia de calentar siempre a la misma temperatura, esta nos intentamos situar justo por encima de la temperatura de transición vítrea. Se calienta el material durante 30 minutos a mínima presión y se presiona de nuevo a 90 kN durante 65 minutos, ya que no se corre peligro de abollar la plancha de aluminio por encima de la T_g. La película es homogénea pero se trata de un reprocesado.</p>  <p>Figura 28 PMMA 20 BT CAD 14/11/2013 (repr.)</p> |

| | | | | |
|---------|----------------------------------|---------------------------|------------------|---|
| 3/12/13 | PMMA 20BT 14/11/2013 | 130, 30 80, 45 30,5 | 20, 60 45, 20 | <p>Se realiza una prueba más siguiendo el ciclo utilizado el 18/11, con la diferencia de esta vez se muele la preforma y se hace una máscara de 4x4 cm con 4 rendijas para que el polímero sobrante fluya. El objetivo es comprobar si afecta positivamente la disposición del polímero en pequeñas porciones a la hora de procesarlo.</p> <p>A continuación se muestran las fotos del antes y el después, observándose que el resultado empeora porque encontramos pequeñas concentraciones de partículas a lo largo de toda la máscara, haciendo más difícil poder extraer una parte homogénea para la caracterización posterior.</p> <div data-bbox="786 759 1350 1008">  </div> <p>Figura 29 PMMA 20 BT 14/11/2013</p> |
| 9/1/14 | 1.PMMA 20BT 11/12/2013 | 180, 25 30, 5 | 90, 30 | <p>Tras los intentos fallidos de los últimos ciclos se vuelve a hacer una prueba en las condiciones similares a las empleadas el 13/9, reduciendo 5 minutos más el ciclo y aplicando presión en todo momento. Pese a que los resultados mejoran con la muestra 1, se decide repetir la prueba en la muestra 2 con teflón en vez de poliamida.</p> <p>En este caso el polímero fluye muy poco pero se consigue una muy buena dispersión, esto se debe a que el teflón, al conducir peor el calor, hace que el material esté más viscoso que en el caso de la poliamida y por lo tanto que arrastre mejor a las partículas.</p> |
| | 2.PMMA 20BT DNS 11/12/2013 | | | |
| 22/1/14 | 1.PMMA 20BT DNS 9/1/2014: | 200, 60 30, 5 | 90, 65 | <p>En esta prueba se ha continuado usando el teflón como recubrimiento y se ha elevado la temperatura y el tiempo de duración del ciclo para favorecer que el polímero fluya más que en el caso anterior. En este caso, la muestra 1 ha fluido demasiado, por lo que al menos hemos acotado un límite superior a la hora de usar el teflón como recubrimiento.</p> <p>Para la muestra 2 se reduce la temperatura 30 grados y se obtiene un buen resultado el</p> |

| | | | | |
|---------|----------------------------------|--|--|--|
| | 2.PMMA 20BT 9/1/2014 | 170, 60 30, 5 | 90, 65 | términos de dispersión homogénea, pero la película obtenida es demasiado fina, para solucionar esto se ha de bajar la presión. |
| 28/1/14 | 1.PMMA 20BT 27/1/2014 | 170, 60 30, 5 | 50, 65 | <p>Como se había explicado en la prueba anterior, debido al fino espesor obtenido se ha optado por reducir la presión aplicada. Por otro lado se ha observado que parte del material desborda, dado que el teflón es antiadherente. Por ello, para la muestra 1 se ha dispuesto una máscara de 4x4 cm, obteniéndose un mal resultado por no dejar una rendija.</p> <p>Para la muestra 2 se repite el proceso, ahora dejando una rendija y obteniendo resultados. Parece que este método es el adecuado y por ello se procesan también las muestras sin partículas 3 y 4.</p> <p>El problema surge al realizar un primer barrido en el espectro de fluorescencia de emisión en la muestra 4, ya se observa que la sonda se ha degradado debido a la alta temperatura de procesamiento. El método por tanto no es válido aunque la dispersión sea homogénea.</p> |
| | 2.PMMA 20BT DNS 27/1/2014 | | | |
| | 3. PMMA 28/1/2014 | | | |
| | 4.PMMA DNS 28/1/2014 | | | |
| | 5. PMMA 20BT DNS 28/1/2014 | <p>Estufa, 120 °C, 60</p> <p>No hay presión aplicada, sólo el peso de las planchas de acero que protegen al casting</p> | <p>Se ha intentado este método alternativo a una menor temperatura, ligeramente por encima de la Tg. La preforma se ha colocado, recubierta por poliamida, entre dos planchas de acero y se ha calentado a 120°C durante una hora, dejándola enfriar durante las 24 horas siguientes.</p> <p>El resultado no es bueno ya que no ha fluido, esto puede deberse a que la plancha de acero no aplica la presión suficiente o a que su superficie no esté suficientemente recta. Se aprovecha esta prueba a 120 °C para confirmar que la sonda no se degrada a esta temperatura, para ello se realiza un ensayo de fluorescencia entre 20 y 150 °C, de esta manera se confirma que al menos este rango de temperaturas es adecuado</p> | |

| | | | | |
|--------|---|------------------|-----------------|---|
| 6/2/14 | 1.PMMA 5BT DNS 3/2/2014 | 110, 35 30, 5 | 20, 10 50,30 | <p>Llegados a este punto se ponen de manifiesto varias conclusiones en base a la experiencia previa.</p> <p>El recubrimiento debe de ser de poliamida ya que el teflón exige temperaturas más altas que posteriormente degradarán la sonda.</p> <p>Los mejores resultados con poliamida se han conseguido, aunque sea en reprocesados, a temperaturas ligeramente por encima de la Tg (105 °C)</p> <p>Los mejores resultados se han conseguido en ciclos “cortos”, de entre 25 y 40 minutos. Los ciclos de más de una hora favorecen demasiado el flujo del polímero y acaban obteniéndose malas dispersiones.</p> <p>En función a lo expuesto anteriormente se opta por un ciclo de 40 minutos, a una temperatura ligeramente por encima de Tg, y aplicando una presión baja desde el principio, en vez de dejar calentar a mínima presión como se hacía en ciclos como el del 18/11.</p> <p>Se ha usado una máscara de 4x4 cm con 4 rendijas. El polímero ha fluido de manera homogénea, pero poco y sin arrastrar por completo a todas las partículas.</p>  <p>Figura 30.PMMA 7BT 3/2/2014</p> |
| | 2.PMMA 5BT DNS 3/2/2014 (reprocesado) | 110, 35 30, 5 | 20, 10 70,30 | <p>Se reprocesa la muestra 1 a mayor presión, el polímero se expande más pero no llega a fluir a través de las rendijas, probablemente por la falta de material.</p>  <p>Figura 31 PMMA 7BT 3/2/2014 (reprocesado)</p> |

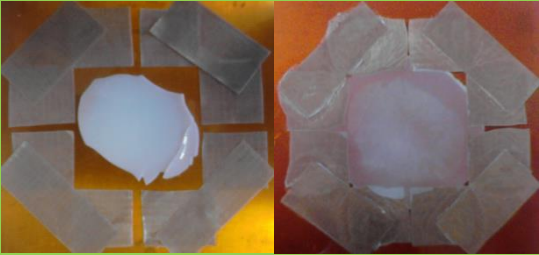
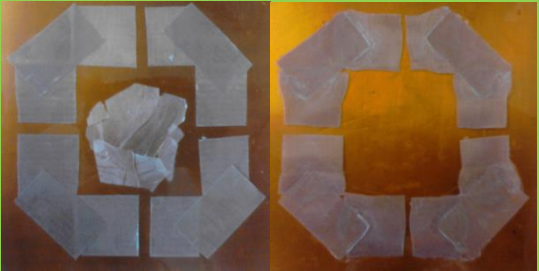

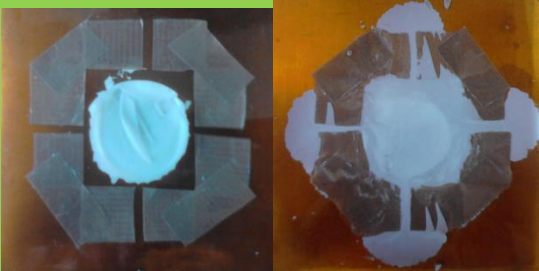
| | | | | |
|-----------------------------|--|--|--|--|
| 3.PMMA 1BT DNS 3/2/2014: | | | | <p>Antes de descartar este ciclo se hace una prueba con la muestra 3, que cuenta con varias cosas a favor, primero que tiene sólo un 1% de partículas, y segundo que se ha conseguido recuperar más material de la preforma. Los resultados son los mejores obtenidos hasta ahora, por lo que este método será finalmente el definitivo.</p> |
| 4.PMMA DNS 4/2/2014: | | | |  <p>Figura 32 PMMA 7BT 3/2/2014</p> <p>A continuación se muestran los resultados para el resto de muestras 4, 5 y 6 respectivamente.</p> |
| 5.PMMA 10BT DNS 6/2/2014 | | | |  <p>Figura 33 PMMA CAD 3/2/2014</p> |
| 6.PMMA 5BT DNS 7/2/2014 | | | |  <p>Figura 34 PMMA 12BT CAD 6/2/2014.</p>  <p>Figura 35 PMMA 7BT CAD 7/2/2014</p> |

Tabla 6 Resumen ciclos empleados en procesado

CONCLUSIONES DE LAS PRUEBAS REALIZADAS

El funcionamiento de la prensa ha representado un obstáculo extra a la hora de identificar las condiciones óptimas de procesado debido a que los valores de presión y temperatura van cambiando gradualmente entre las diferentes etapas. Teniendo en cuenta el ciclo final, que consta de dos etapas en el que primero se calienta a 110 grados durante 35 minutos y después se enfría a 30 durante 5, en este caso, el valor de consigna de la prensa variará gradualmente entre 110 y 30 a lo largo de los primeros 35 minutos, afectando al valor real de la temperatura a la que se encuentra el polímero. Algo similar ocurre con la presión, ambos efectos pueden observarse en la siguiente figura (Figura 36).

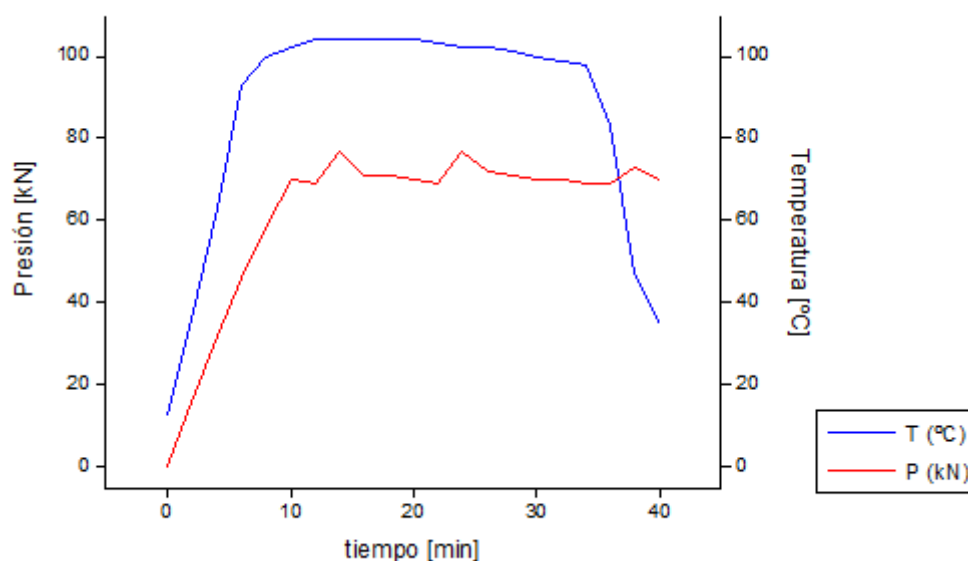


Figura 36 Curva tiempo-Temperatura/Presión reales

Dado que la temperatura del material se ha revelado como un factor determinante en el procesado, la incertidumbre sobre su valor real ha provocado multitud de ensayos, teniendo que confiar más en el procedimiento de “prueba y error”, que en las condiciones teóricas que debieran proporcionar los mejores resultados.

Como se ha explicado antes, el factor determinante en el procesado es la temperatura, influyendo en menor medida también la presión, el espesor inicial, la cantidad de material, el porcentaje de partículas y el recubrimiento utilizado (poliamida o teflón).

Se ha observado que se obtienen buenos resultados a mayores temperaturas si el espesor es más fino y uniforme, lo que se da en los reprocesados, pero el objetivo es conseguir el filme a partir del casting inicial, a fin de poder reproducir las condiciones de procesado con mayor fiabilidad. No siempre un segundo reprocesado garantiza una mejor dispersión, ya influye la cantidad de material recuperado y su disposición sobre la plancha, y además podría degradar la sonda fluorescente. Debido a que el casting inicial presenta un mayor espesor, que no siempre es uniforme por los espacios que deja el disolvente al evaporarse, se hace necesaria una temperatura más baja y cercana a la transición vítrea, que dote al material de la viscosidad adecuada para arrastrar a las partículas y evitar que se queden concentradas en el centro.

En cuanto al recubrimiento utilizado, se ha descartado el uso del teflón porque pese a que permite producir películas con una dispersión homogénea, demanda una temperatura mayor de procesamiento, por encima de los 170 °C, debido a que conduce peor el calor, lo que produce la degradación de la sonda fluorescente.

La cantidad de material empleado se ha revelado como un factor importante también. En las últimas pruebas se usó una máscara de 4x4 cm con unas rendijas de 3 mm en el centro de cada lado, obteniéndose los mejores resultados en los casos en los que se recuperaba mayor cantidad de material del casting, ya que al haber más material fluyendo a través de las rendijas se eliminaba mejor el PMMA sobrante y se conseguía una mayor uniformidad en el centro. En este punto hay que mencionar que es necesario eliminar todos los bordes sobrantes del casting inicial, debido a que aunque conlleve una pérdida de material, la película resultante de un casting plano es más uniforme.

En cuanto a la presión es importante remarcar que no se debe aplicar una alta presión desde el primer momento (por encima 90 kN), debido a que un PMMA en estado vítreo puede dañar tanto a la poliamida como a la plancha de aluminio si la presión es lo suficientemente alta. Por ello se aplica la mínima presión que permite la prensa (20 kN) al principio del ciclo con el objetivo de dejar tiempo para calentar el material por encima de su T_g , y a continuación se presiona para que el material ocupe toda la superficie de la máscara.

Por último, se ha podido observar que se obtienen mejores resultados a medida que disminuye el porcentaje de partículas en la muestra. Esto puede deberse a que las partículas dificultan el desplazamiento de las cadenas, obteniéndose mayor homogeneidad cuando hay más libertad de movimiento. Esta podría ser la explicación de por qué ha sido tan difícil dar con las condiciones adecuadas de presión y temperatura, siendo bastante probable que alguno de los métodos con temperaturas cercanas a la T_g sea válido para procesar películas con porcentajes menores al 20%.

MEDIDAS EXPERIMENTALES Y TOMA DE DATOS

TGA

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo PerkinElmer STA (Simultaneous Thermal Analyzer) 6000, desde 30 °C hasta 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, y con un flujo de nitrógeno de 20ml/min.

DSC

Las transiciones térmicas se analizaron en un calorímetro diferencial Mettler Toledo 822E. Cada muestra primero fue calentada desde 20 a 150 °C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Se mantuvieron a 150 °C durante 3 minutos, y posteriormente se enfriaron a la misma velocidad hasta los 20 °C. Todo ello en atmósfera de nitrógeno.

Medida experimental de T_g

El fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético. Este hecho se manifiesta en las medidas de DSC, donde la T_g que se obtiene depende de la

historia térmica de la muestra. Es por esto que se han escogido las curvas de enfriamiento como datos más fiables para su obtención, ya que debido al calentamiento durante la primera etapa del análisis se consigue eliminar la historia térmica previa de las muestras.

A través de este ensayo se puede determinar también la temperatura de transición vítrea, el procedimiento seguido ha sido el método del punto medio. La T_g es la temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico (flujo de calor en este trabajo) durante la transición (Figura 37).

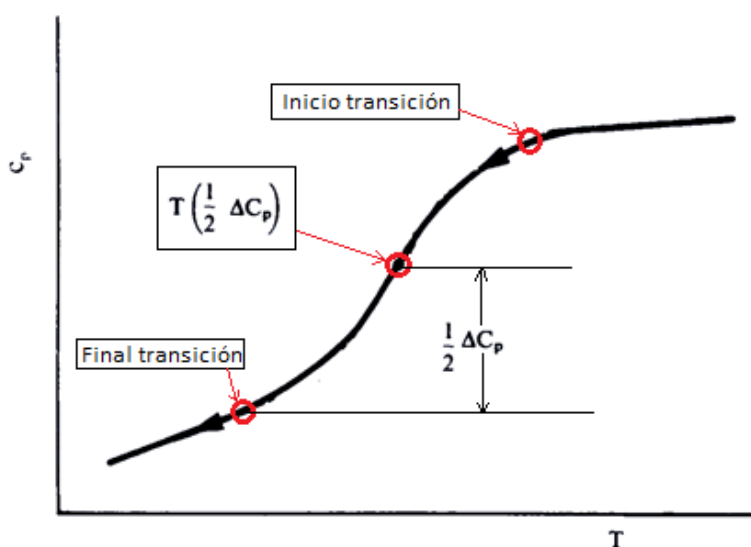


Figura 37 Método para hallar T_g a partir de una curva de enfriamiento de DSC [27].

SEM

Las imágenes de la dispersión de las partículas se obtuvieron usando un microscópico electrónico de barrido Philips XL30. El detector utilizado es de electrones retrodispersados (BSE). Para evitar la acumulación de carga en la superficie y hacer conductoras a las muestras, se han recubierto con oro mediante “sputtering”, un proceso donde los átomos son extraídos del material sólido mediante el bombardeo de éste con partículas energéticas, y que sólo ocurre cuando la energía cinética de las partículas que llegan al material es mucho mayor que las energías térmicas convencionales ($\gg 1\text{eV}$).

FLUORESCENCIA

Los espectros de fluorescencia se han registrado en función de la temperatura en un fluorímetro de Edimburg Instruments Co. Usando un cable de fibra óptica para excitar y captar la fluorescencia de la muestra “in-situ”. Las rendijas de emisión y excitación se colocaron a 10 nm. Cada espectro de emisión se registró entre 350 y 620 nm, realizando dos repeticiones por espectro, y estableciendo la longitud de onda de excitación a 330 nm. En cuanto a los espectros de excitación, se registraron entre 250 y 420 nm, estableciendo la longitud de onda de emisión en 480 nm y realizando dos repeticiones también. Por último, en las medidas de los espectros de emisión en función de la temperatura se siguió una velocidad de calentamiento/enfriamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ utilizando un DSC 7 acoplado para el control de la temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

TGA

La siguiente figura (Figura 38) muestra los resultados del TGA para las tres muestras con partículas:

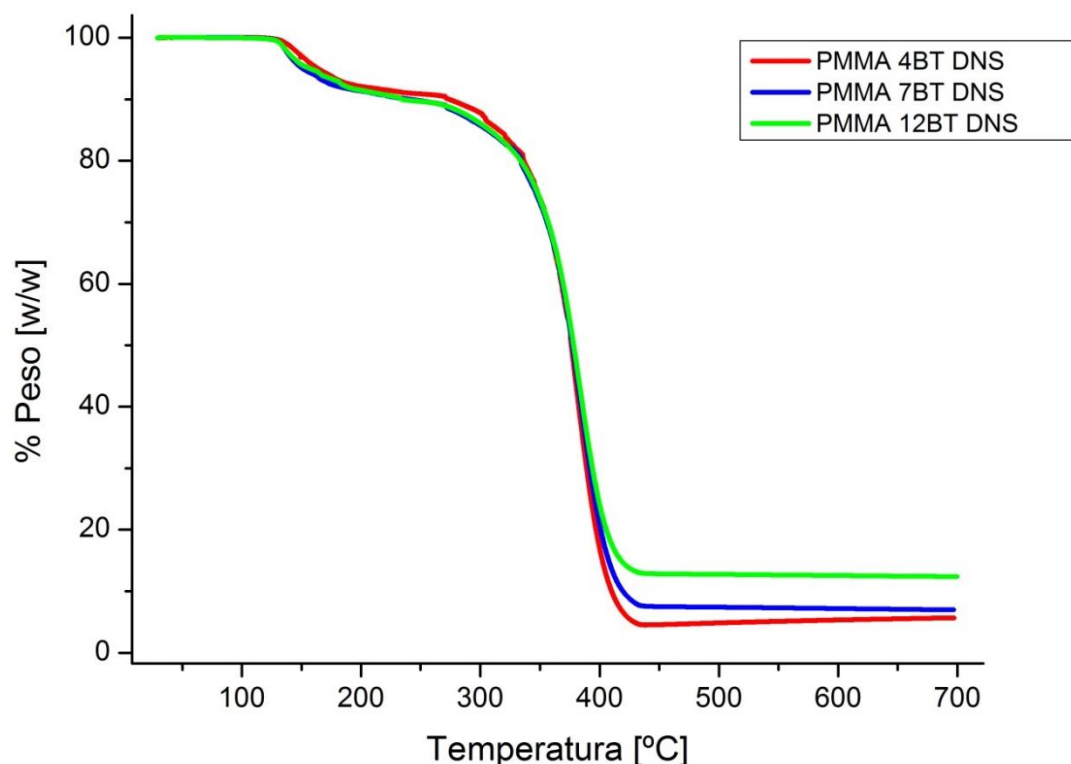


Figura 38 TGA para todas las muestras con partículas. Velocidad de calentamiento de 10°C/min

| MUESTRA | Partículas (%) |
|---------------|----------------|
| PMMA-4BT-DNS | 4,54 |
| PMMA-7BT-DNS | 7 |
| PMMA-12BT-DNS | 12,4 |

Tabla 7 Resultados TGA

En la figura anterior se pueden apreciar las siguientes etapas, que se describen a continuación: 1) de los 30 a los 130 °C apenas se registran pérdidas de peso, solamente pérdidas de agua; 2) a partir de los 130 °C comienza el proceso de degradación térmica del PMMA en los enlaces más débiles, que puede deberse a agua o a alguna degradación de los extremos de cadena. Todavía se está trabajando en una solución tanto para esto como para justificar que no haya prácticamente diferencias entre las curvas, pese a que cada compuesto tiene una cantidad diferente de polímero; 3) a partir de los 270 °C se acelera el proceso, obteniéndose una velocidad de degradación máxima aproximadamente a unos 385 °C; y por último 4) el proceso

se estabiliza a unos 430 °C, habiéndose eliminado todo el polímero y quedando únicamente las partículas de titanato de bario

Por otro lado, y como se muestra en la siguiente figura (Figura 39), tras aplicar la primera derivada a las curvas del primer análisis se observa que la muestra con menos partículas es la que mayor velocidad de degradación tiene, por lo que se puede llegar a la conclusión de que las partículas también confieren una mayor termoestabilidad al compuesto [28].

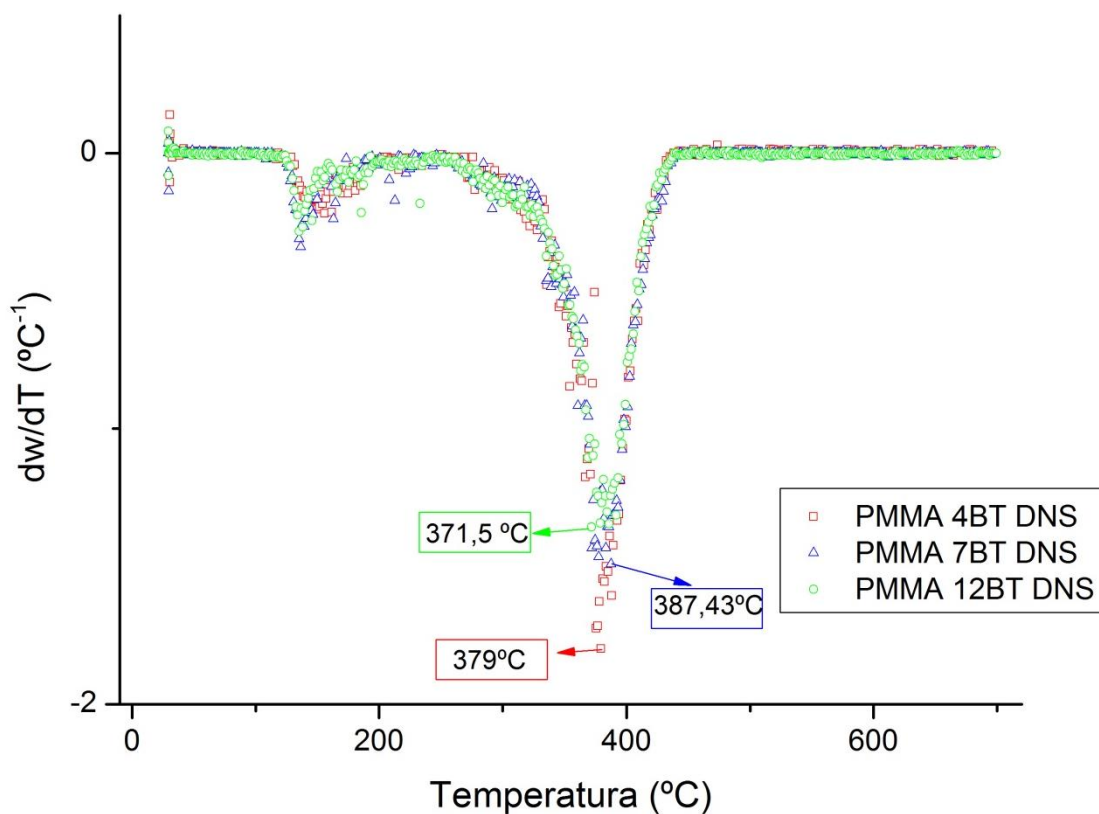


Figura 39 Termograma diferencial para todas las muestras

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En la Figura 40 se muestran los termogramas correspondientes al enfriamiento de las diferentes materiales bajo estudio, además se ha intentado aproximar a una función tipo “Boltzmann” dentro del paquete incluido en el software Origin, a fin de poder observar con mayor claridad la tendencia que siguen los datos. Se han considerado estos enfriamientos pues el primer barrido de calentamiento se utilizó para borrar la historia térmica de las películas. De esta manera se debe eliminar cualquier pequeña diferencia que hubiese habido en el enfriamiento posterior al procesamiento de las películas. Estas diferencias podrían influir en los resultados asociados a las relajaciones térmicas ya que las cadenas no se habrían agrupado de igual manera, y por lo tanto su movilidad sería diferente.

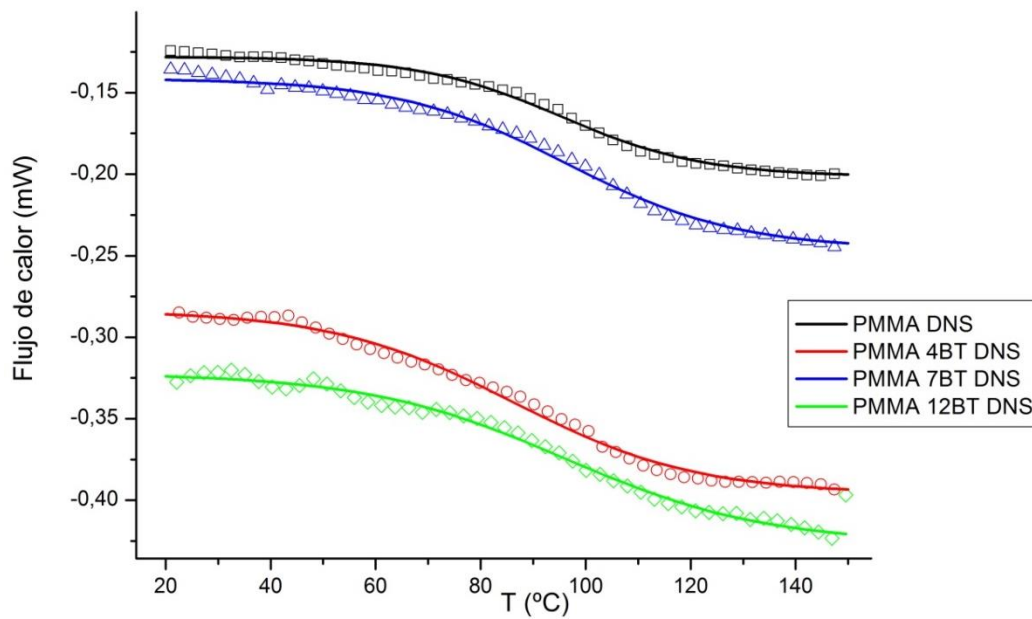


Figura 40 Termograma del enfriamiento de los diferentes compuestos de PMMA/BaTiO₃

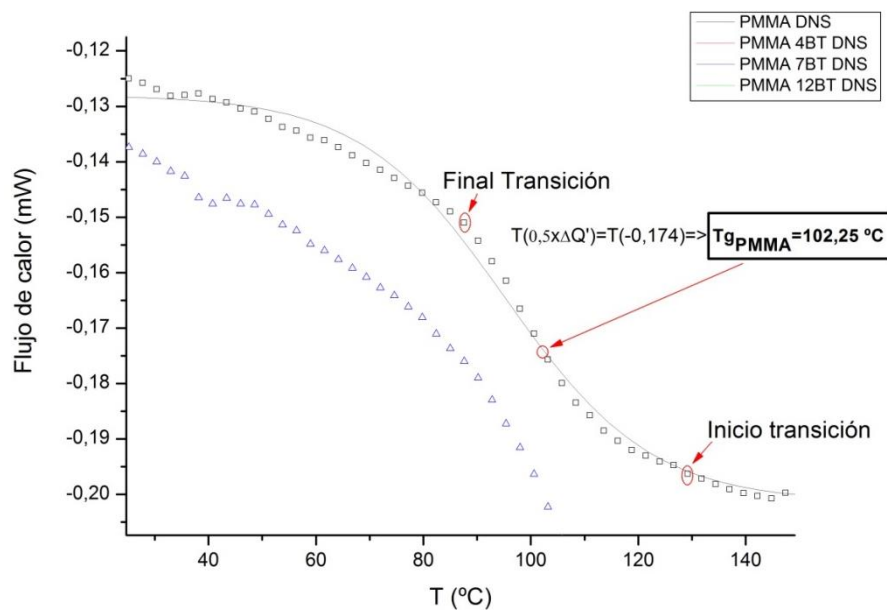


Figura 41. Cálculo de Tg PMMA DNS en DSC mediante método punto medio.

En la Figura 41 (página anterior) se muestra un ejemplo de cómo se han realizado los cálculos de la Tg. Se ha seguido el método del punto medio, explicado en la parte experimental. Los valores obtenidos para cada una de las muestras se recogen justo después en la Tabla 8

| MUESTRA | Q' INICIO TRANS [mW] | Q' FINAL TRANS [mW] | $\frac{1}{2} \Delta Q'$ | Tg [°C] = T ($\frac{1}{2} \Delta Q'$) |
|---------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---|
| PMMA-DNS | -0,196 | -0,151 | 0,023 | T(-0,174)= 102,25 |
| PMMA-4BT-DNS | -0,386 | -0,329 | 0,0285 | 100,28 |
| PMMA-7BT-DNS | -0,233 | -0,172 | 0,0305 | 103,41 |
| PMMA-12BT-DNS | -0,407 | -0,348 | 0,0295 | 98,17 |

Tabla 8 Temperaturas de Transición vítrea enfriamiento

Como se puede observar, no se aprecian las depresiones o picos característicos de las transiciones de primer orden (cristalización y fusión), lo que confirma que el compuesto es completamente amorfo y que las partículas no tienen ninguna influencia en la cristalinidad del material. Sin embargo, si se pueden detectar transiciones de segundo orden, que son las correspondientes a las transición vítrea, y que no se ven afectadas por la cantidad de partículas

SEM

Para seguir con la caracterización del material compuesto se han tomado imágenes con el microscopio electrónico de barrido, utilizando la señal de electrones retrodispersados, BSE, para observar la dispersión de las partículas en la matriz polimérica. La intensidad asociada a la señal de electrones retrodispersados tiene una dependencia doble, por un lado de la topografía de la muestra, al igual que los electrones secundarios y, por otro, de la masa atómica de los elementos que componen la muestra. La intensidad recibida es mayor a mayor número atómico asociados a los elementos que componen la muestra. Por tanto, en el caso que nos ocupa es de esperar que aquellas regiones ricas en titanato de bario deben aparecer con más brillo pues tanto el Ti como el Ba son elementos de más masa atómica que el C y el H que son los elementos mayoritarios en la matriz de PMMA. En las Figura 42, Figura 43 y Figura 44 se presentan imágenes obtenidas mediante la señal de BSE de materiales compuestos de PMMA/BaTiO₃ con diferentes cantidades relativas de BaTiO₃. En todos los casos se pueden observar puntos circulares brillantes dispersos aparentemente de manera uniforme en una matriz oscura. Según lo indicado anteriormente los puntos brillantes deberían corresponder al titanato de bario, mientras que la región oscura al PMMA. Las diferencias en el contraste entre las Figura 43 y Figura 44 se deben al distinto voltaje utilizado.

A la luz de los resultados se puede apreciar que la dispersión obtenida es buena, ya que las partículas no forman agregados. Sin embargo las concentraciones no son uniformes a lo largo de toda la superficie del polímero, pudiéndose observar en la Figura 43, correspondiente a un 7% de partículas, una mayor concentración de éstas que en la Figura 44, que se corresponde con un 12%. Esto se debe a que el polímero no disponía de la viscosidad adecuada en el momento de empezar a aplicar presión para poder “arrastrar” a las partículas de una manera uniforme.

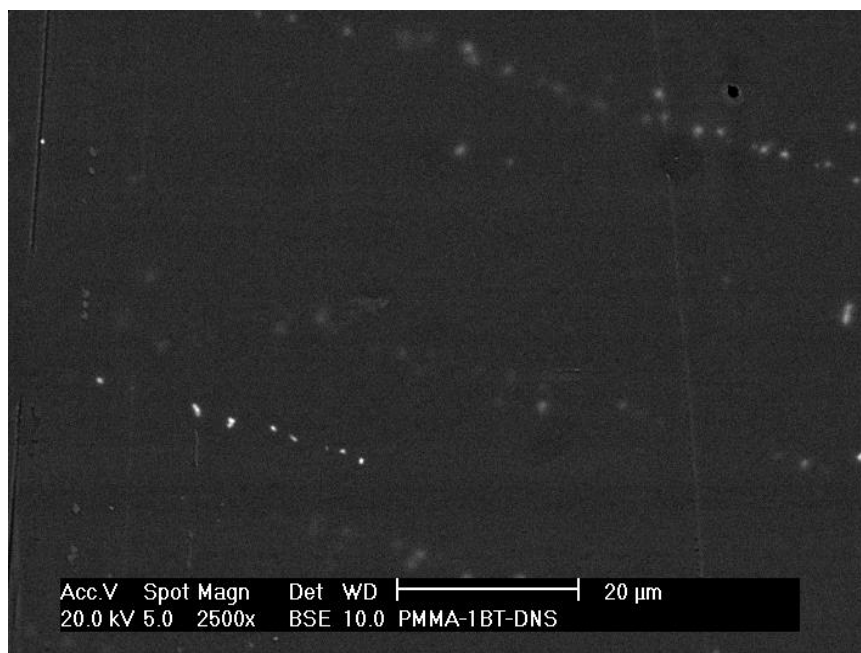


Figura 42 BSE PMMA 4BT DNS

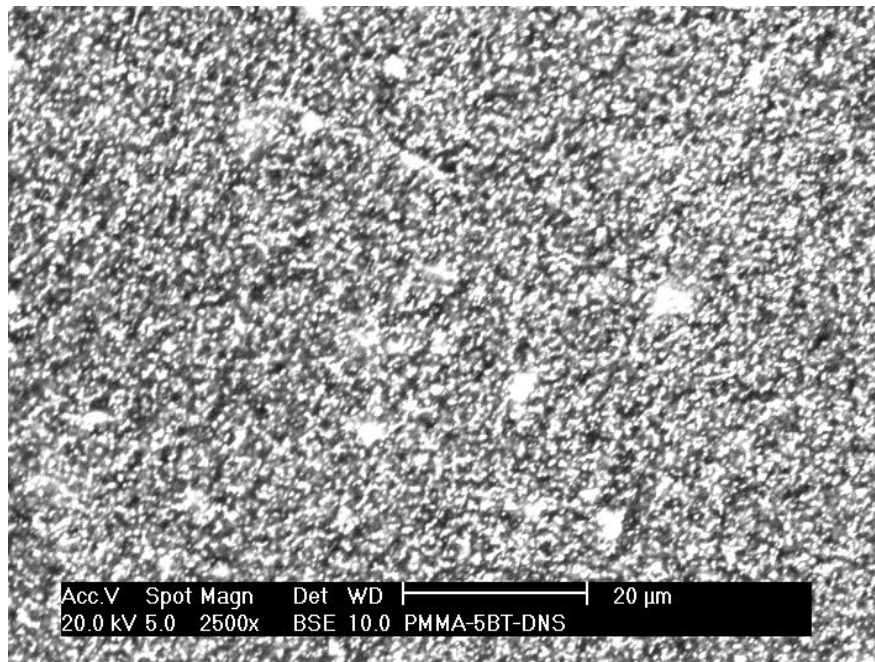


Figura 43 BSE PMMA 7BT DNS

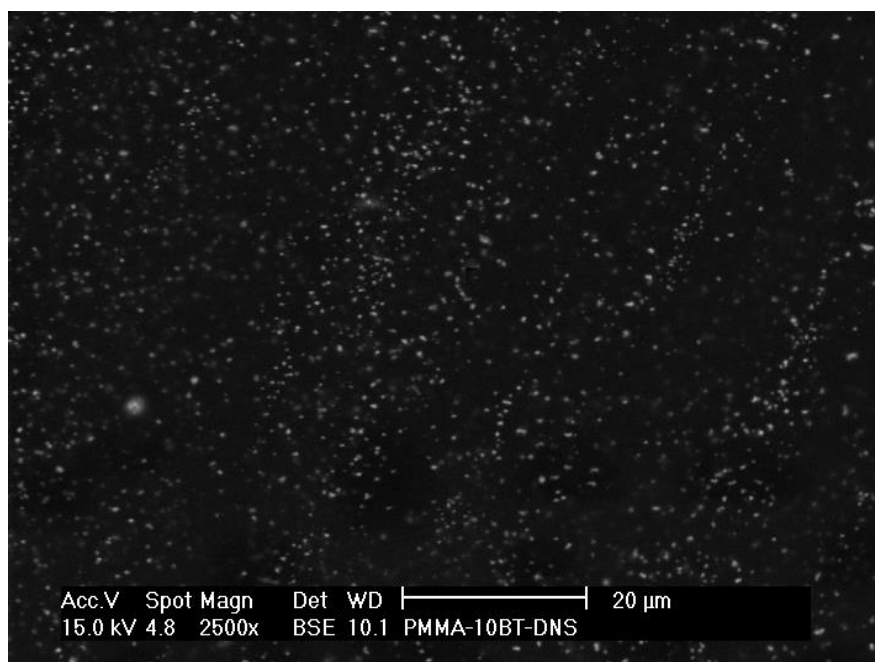


Figura 44 BSE PMMA 12BT DNS

FLUORESCENCIA

ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN

Las siguientes imágenes muestran los espectros de fluorescencia de emisión y excitación de los diferentes materiales preparados. Es importante destacar que la intensidad registrada depende de muchos factores experimentales y no exclusivamente de la composición del material. Por ejemplo un factor importante es la distancia de la fuente de luz (posición de la fibra óptica) respecto a la superficie del film de material irradiado.

La Figura 45 presenta espectros de emisión de la dansil cadaverina dispersa en PMMA relleno con distintas cantidades de partículas de BaTiO_3 . En todos los casos se observa una banda ancha centrada a unos 480 nm típica de la emisión de los derivados del dansilo [24]. En principio, la presencia de partículas no parece tener una influencia significativa en el espectro de emisión, ya que se mantiene casi sin variación la longitud de onda del máximo de emisión correspondiente a la dansilcadaverina en PMMA y no aparece ningún otro detalle que indique la presencia de BaTiO_3 . No obstante se puede apreciar un ligerísimo desplazamiento hacia al azul de la banda de emisión (Tabla 9). En general los desplazamientos de la banda de emisión de los derivados del dansilo están asociados a variaciones en el entorno del fluoróforo, o bien en términos de rigidez o bien en términos de polaridad. La presencia de partículas de BaTiO_3 en principio debería suponer un aumento de polaridad si se tiene en cuenta la estructura de dicho compuesto con presencia de grupos polares como Ti-O. Sin embargo un aumento de polaridad suele inducir desplazamientos de la banda de los derivados del dansilo hacia el rojo [29] cosa que no ocurre más bien lo contrario al aumentar la cantidad de partículas de BT. Por tanto, otra debe ser la causa de los desplazamientos al azul observados. Por otro lado, se conoce bien que un aumento en la microviscosidad o rigidez del entorno del fluoróforo suele dar lugar a desplazamientos de la banda de emisión hacia el azul tal y como se observa (Figura 45, Tabla 9). Estos resultados están apuntando por tanto a que la incorporación de partículas de BaTiO_3 está rigidificando al PMMA. Por otro lado, los espectros de excitación si muestran diferencias más claras en función de la cantidad de partículas de BT (Figura 46). Concretamente, se puede observar una banda extra para todas las muestras con partículas a partir de 371 nm, que podría indicar absorción de luz de las propias partículas de titanato de bario. Además, se puede observar que esta banda se desplaza hacia el rojo a medida que aumenta el porcentaje de titanato de bario en la muestra, manteniéndose estable el valor asociado al máximo de la otra banda en torno a 336 nm y que se asigna al máximo de absorción correspondiente a la dansil cadaverina dispersa en el PMMA (Tabla 9, Figura 46). Estos resultados sugieren que tras una calibración cuidadosa previa los espectros de excitación podrían emplearse como herramienta analítica para la determinación de la composición de este tipo de materiales compuestos sin más que determinar el valor de la relación de bandas del correspondiente espectro de excitación.

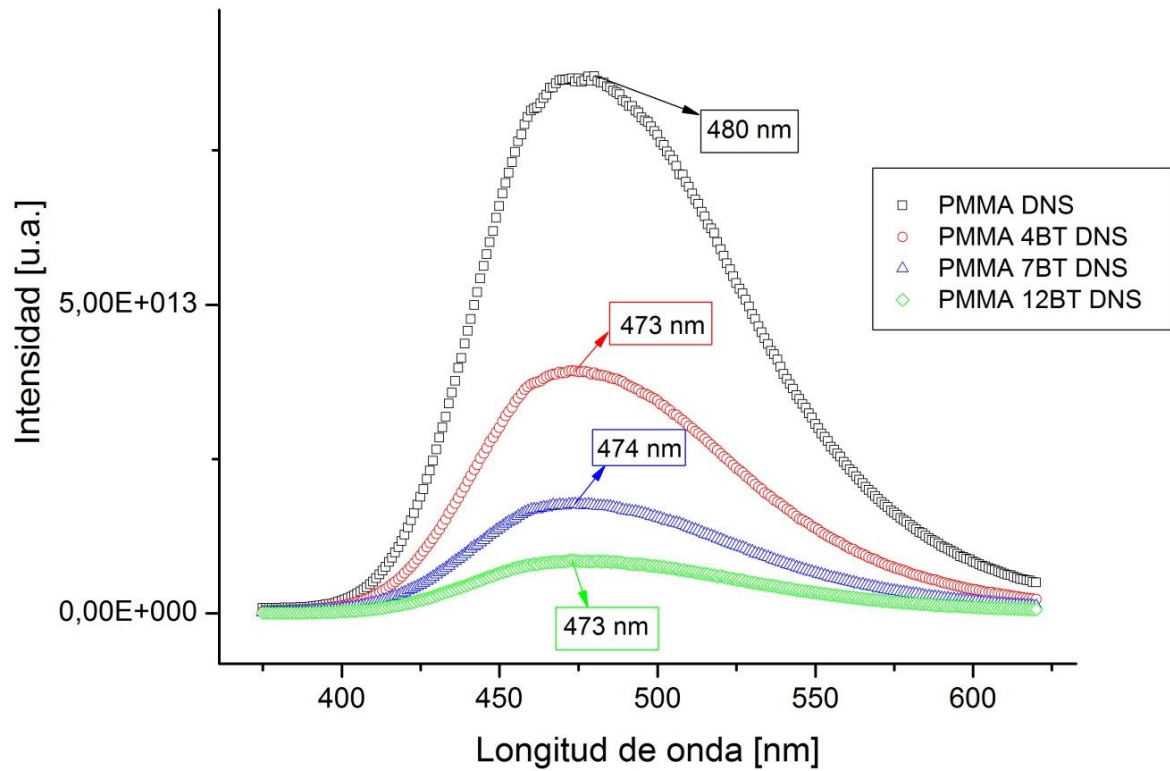


Figura 45 Espectros de emisión a temperatura ambiente

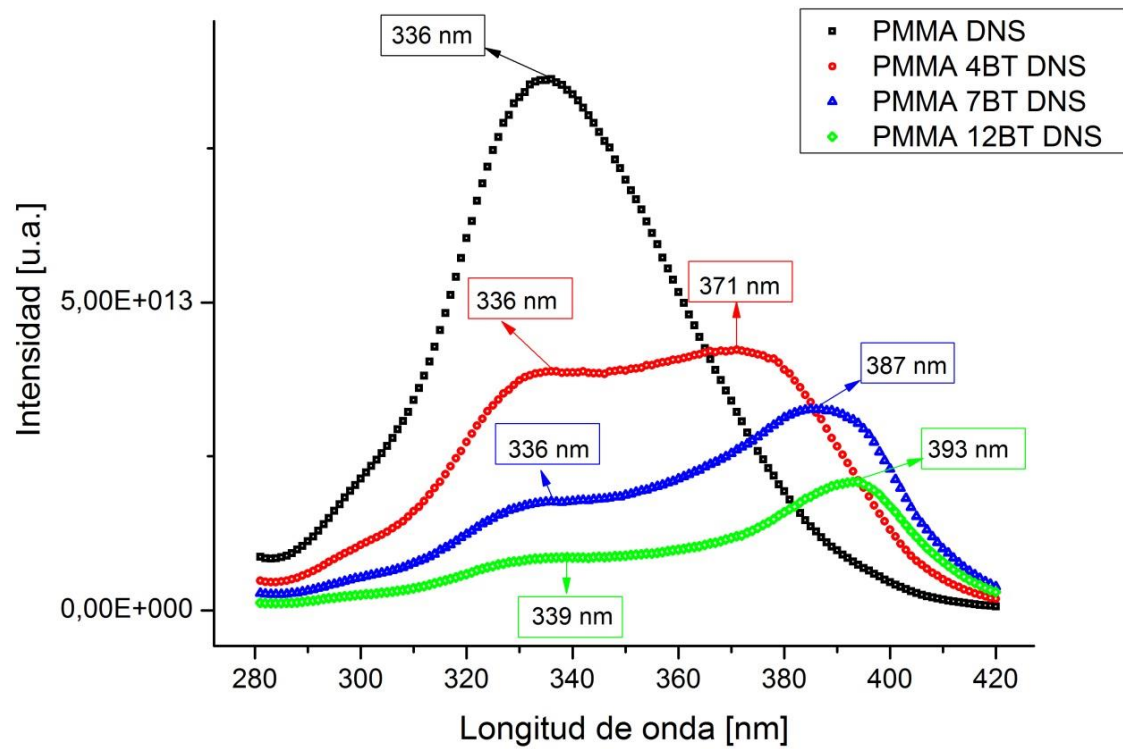


Figura 46 Espectros de excitación a temperatura ambiente

| MUESTRA | Emisión [nm] | Excitación [nm] | |
|----------------------|--------------|-----------------|--------------------|
| | PMMA | PMMA | BaTiO ₃ |
| PMMA-DNS | 480 | 336 | |
| PMMA-4BT-DNS | 473 | 336 | 371 |
| PMMA-7BT-DNS | 474 | 336 | 387 |
| PMMA-12BT-DNS | 473 | 339 | 393 |

Tabla 9 Valores de fluorescencia a temperatura ambiente

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Aparte de los espectros de emisión y excitación a temperatura ambiente también se registraron los espectros de emisión en el rango de temperaturas entre 20 y 150 °C (Figura 47), con el objetivo de ver la influencia de la temperatura y detectar posibles cambios que ocurriesen en las regiones próximas a la temperatura de transición vítrea.

En este caso, la intensidad registrada sí que cobra relevancia, ya que la fuente de luz se encuentra a la misma distancia para todas las mediciones de la misma muestra. No obstante, se debe tener cuidado a la hora de utilizar este parámetro fotofísico pues a lo largo de los experimentos la intensidad de la fuente de excitación puede cambiar y esto afectaría a la intensidad de emisión fluorescente. Se han observado principalmente dos fenómenos durante el calentamiento³, comunes a todas las muestras (Figura 47):

- Disminución de la intensidad de fluorescencia.
- Desplazamientos espectrales hacia el rojo (batocrómicos).

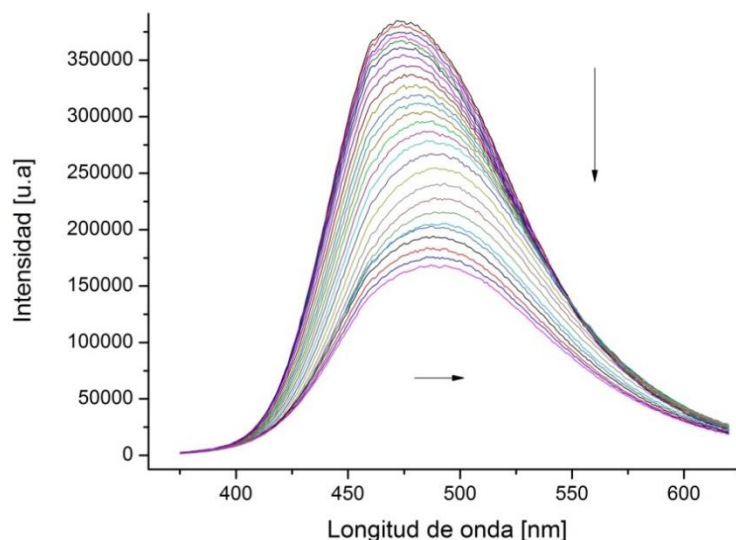


Figura 47 Espectros de emisión del PMMA 4BT DNS entre 20 y 150 °C

El primero se debe a una mayor desactivación del estado excitado de la sonda fluorescente debido a procesos no radiativos al aumentar la temperatura. Esta desactivación se produce por

³ También se registraron datos en el enfriamiento, en este caso se observan los fenómenos inversos: aumento de intensidad y desplazamiento al azul

conversión externa, como consecuencia del aumento de la frecuencia de las colisiones entre moléculas y de la disminución de la viscosidad del disolvente [29].

En cuanto al segundo, que se refiere a los cambios solvatocrómicos y termocrómicos, hay que considerar las siguientes posibilidades:

- 1) Descenso en el tiempo de relajación del solvente.
- 2) Cambios en la constante dieléctrica y el índice de refracción del solvente.
- 3) Incremento en la población en los niveles vibracionales más altos del estado fundamental del DNS (activación térmica).

Un descenso en el tiempo de relajación del solvente produciría un acoplamiento dipolar más efectivo entre los dipolos del solvente y del fluoróforo en estado excitado, lo que produciría una estabilización mayor y por tanto, un desplazamiento al rojo (menor energía). Sin embargo, esto no parece posible, ya que el tiempo de reorientación de los dipolos en un medio rígido debería ser mucho mayor que el tiempo de vida de la fluorescencia del grupo dansilo o de la duración del grupo Dansilo en estado excitado.

Con respecto a la segunda posibilidad, la ecuación de Lippert refleja el hecho de que los desplazamientos solvatocrómicos y termocrómicos dependen principalmente de las propiedades del disolvente (constante dieléctrica, ϵ , índice de refracción, n , y viscosidad).

$$\Delta\nu = \nu_A - \nu_F = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \left[\frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} - \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \right] + c^{te} \quad (12)$$

Donde ν_A y ν_F son las longitudes de onda máximas en el espectro de absorción y emisión; μ_e y μ_g los momentos dipolares de los estados excitados y fundamental; ϵ es la constante dieléctrica del solvente, n el índice de refracción, a el radio de la cavidad donde el cromóforo está inmerso, h la constante de Planck, y c la velocidad de la luz.

Por lo tanto, en sistemas rígidos o con alta viscosidad, como los polímeros por debajo de la temperatura de transición vítrea, y asumiendo que no hay una variación apreciable en ϵ y n , excepto en la T_g , queda descartado un desplazamiento al azul en el espectro

Luego teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, parece que hay sólo una causa que pudiera explicar los desplazamientos al rojo observados en la Figura 47, la cual es el incremento en la población de los niveles vibracionales más altos del estado fundamental del DNS [1]

Por último, estudios de los sistemas poliméricos con sondas fluorescentes inmersas [1], [4] han revelado un cambio brusco en la tendencia de la intensidad fluorescente, que normalmente es atribuido a la variación del índice de refracción del sistema que se produce durante la transición vítrea. Esta última afirmación puede entenderse considerando la siguiente ecuación, habiendo sido considerados despreciables los fenómenos de enfriamiento y las reacciones químicas

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} = \frac{k_F^0 n^2}{k_F^0 n^2 + k_{nr}} \propto I \quad (13)$$

Donde k_f y k_{nr} son las tasas constantes fluorescente y no-radiativa, respectivamente, y k_0 es una constante independiente de la temperatura

En la Figura 48 se muestra a modo de ejemplo la evolución con la temperatura de los espectros de fluorescencia de la dansil cadaverina inmersa en PMMA. Se puede observar cómo existe una disminución progresiva de la intensidad de fluorescencia hasta una temperatura (105 °C) cercana a la temperatura de transición vítrea medida con DSC para la que la intensidad de fluorescencia comienza a aumentar. La primera disminución se puede asociar al comportamiento típico de la emisión de fluorescencia cuando aumenta la temperatura, es decir el número de procesos no radiativos aumenta dando lugar a una disminución en el rendimiento cuántico de la fluorescencia (ecuación 13). Al pasar la T_g existe un cambio brusco en el índice de refracción (n aumenta) que permite incluso compensar el efecto ejercido por el aumento de los procesos no radiativos (K_{nr}). Esto se puede visualizar mejor al representar la intensidad integrada o el área debajo de la curva (ecuación 2) asociada al espectro de emisión (Figura 49). En principio cabría esperar resultados similares para el resto de materiales bajo estudio, sin embargo, cuando se introducen partículas en el interior del PMMA, no se observa aumento en la intensidad de fluorescencia a temperaturas próximas a la de transición vítrea. Lo que si se observa es un ligero cambio de pendiente. En principio, esto es un resultado esperable habida cuenta del efecto óptico aportado por las partículas, el cambio en el índice de refracción por parte del PMMA ya no va a ser tan significativo debido a la influencia de la presencia de partículas que incluso dan lugar a fenómenos de dispersión de luz. No obstante, se pueden analizar los cambios de pendiente para obtener puntos en los que se considera ocurren las transiciones térmicas del material.

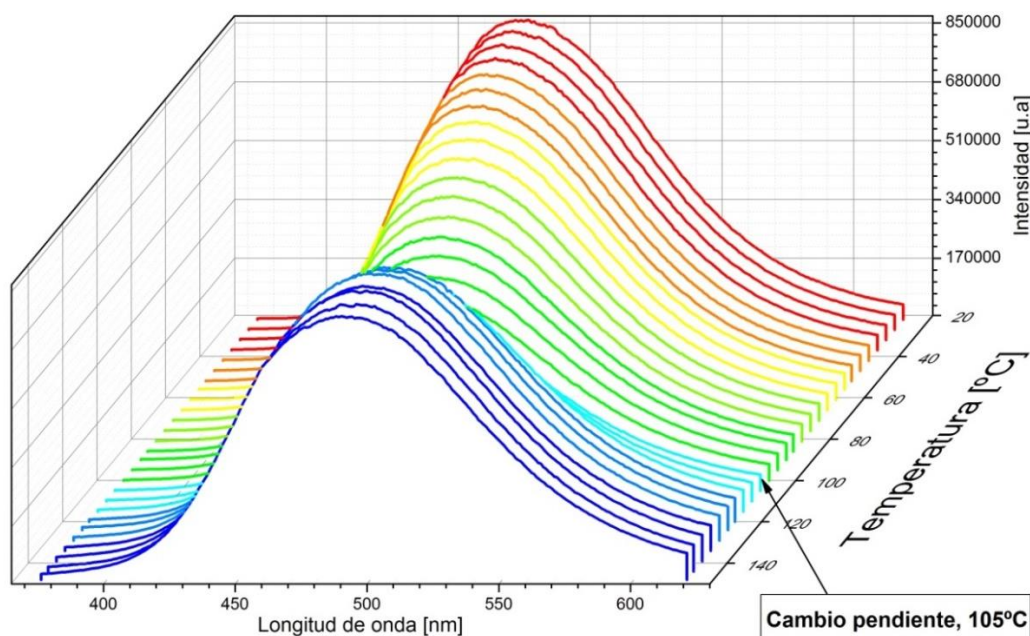


Figura 48 Espectros de emisión del PMMA DNS entre 20 y 150 °C

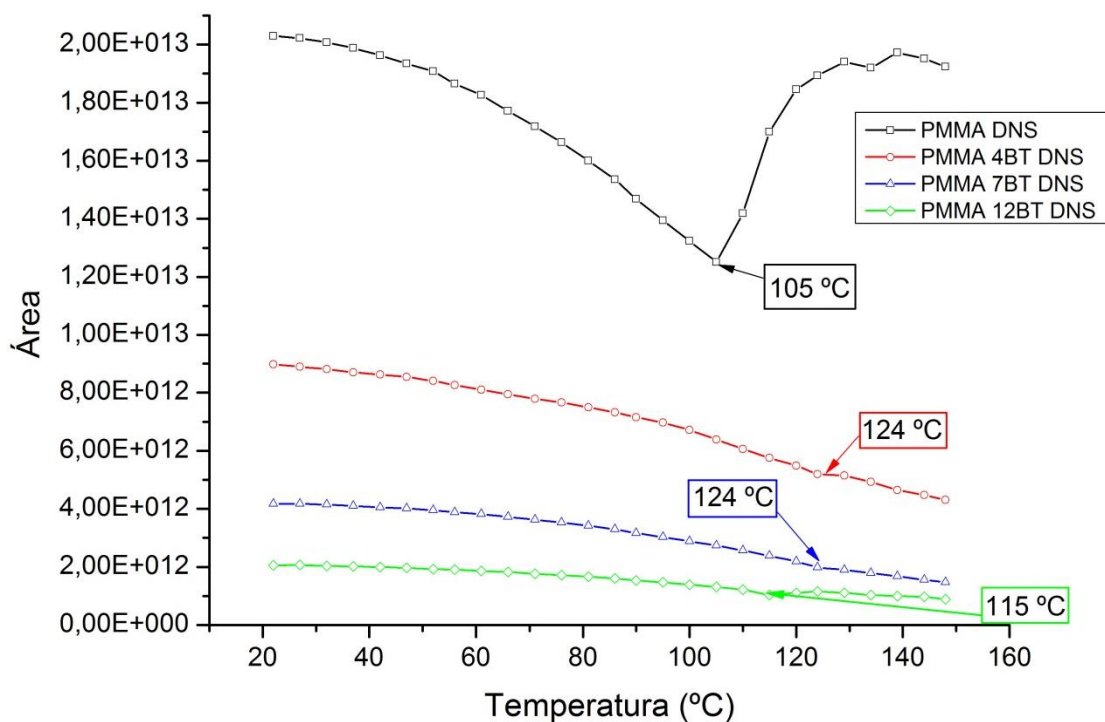


Figura 49 Temperatura vs Area entre 20 y 150 °C

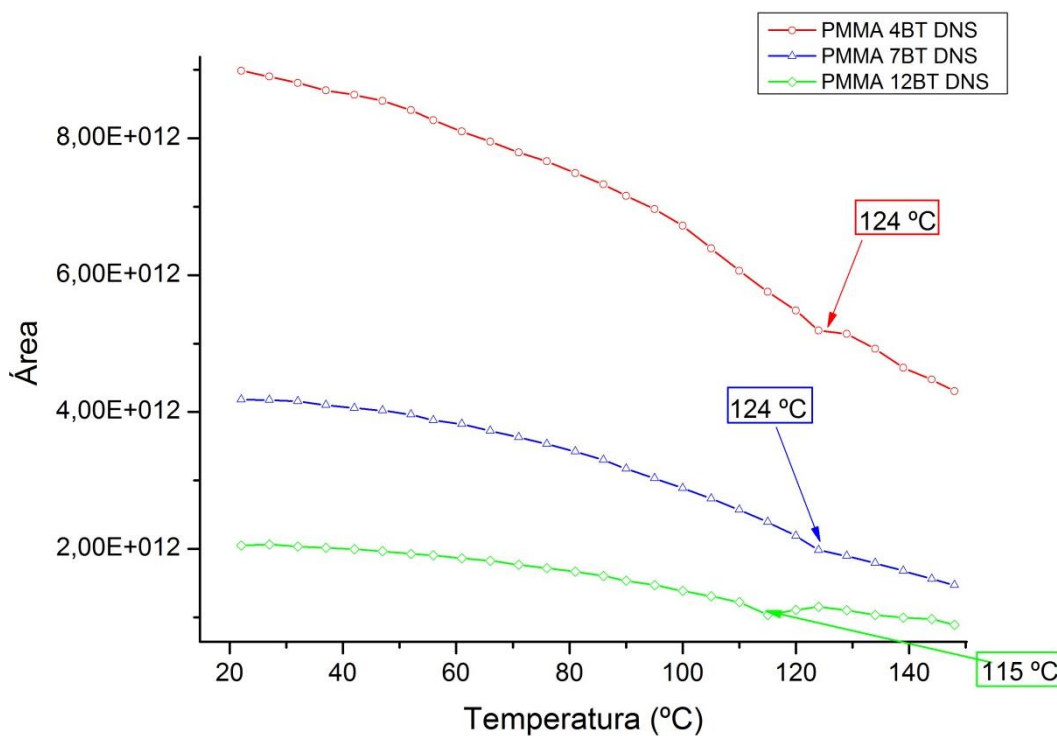


Figura 50. Detalle Temperatura vs Area entre 20 y 150 °C

Con el objetivo de obtener más información de los datos extraídos a partir de los espectros de fluorescencia, se han calculado el primer momento (ecuación 3) de los espectros a las diferentes temperaturas de medida, y el neperiano del área integrada con respecto a la inversa de la temperatura absoluta. A continuación se muestran los resultados (Figura 51 y Figura 52)

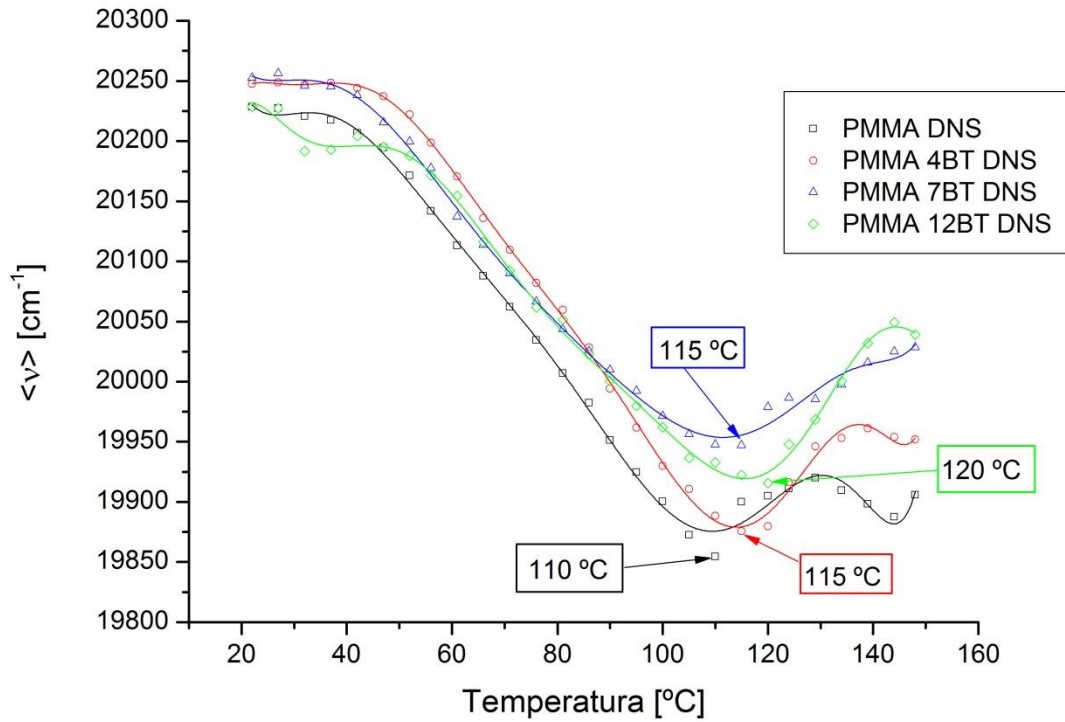


Figura 51 Temperatura vs Primer momento entre 20 y 150 $^{\circ}\text{C}$. Ajuste de los puntos con polinomio grado 9

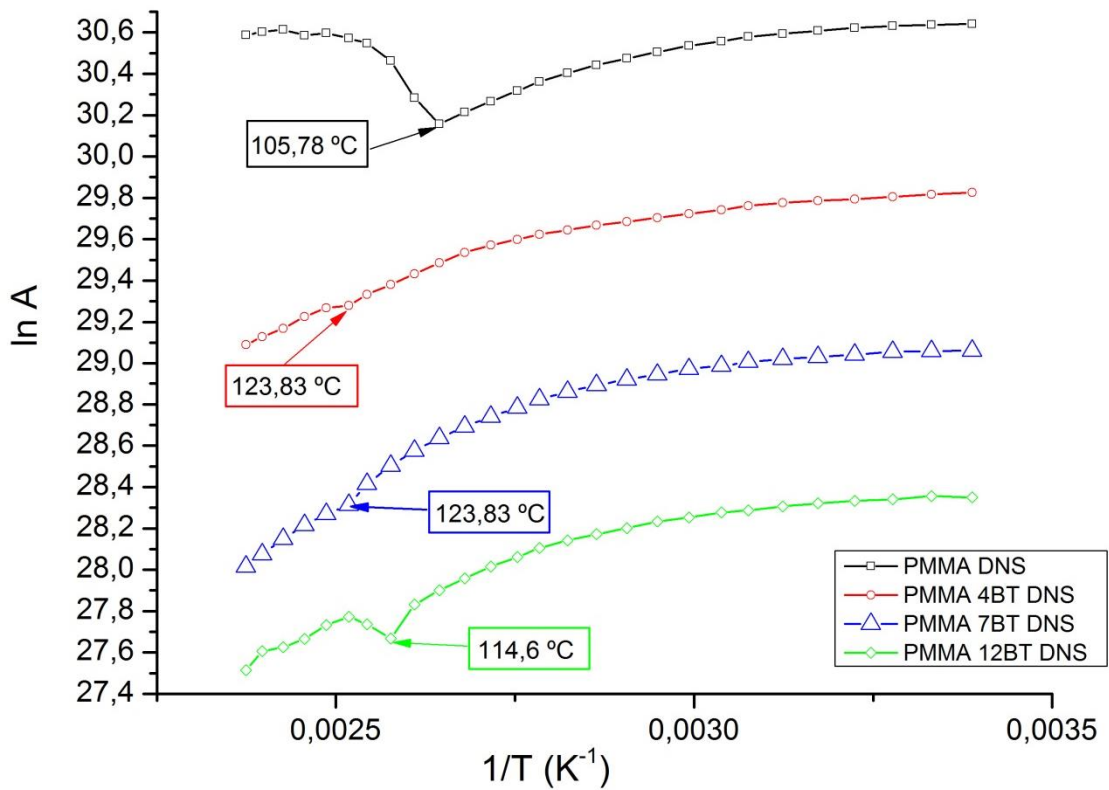


Figura 52 Inverso de la temperatura vs $\ln A$ entre 20 y 150 $^{\circ}\text{C}$

La siguiente tabla (Tabla 10) muestra las temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) a las que se producen los cambios más significativos en los parámetros fotofísicos descritos anteriormente

| MUESTRA | PRIMER MOMENTO | ÁREA | LN (ÁREA) |
|----------------------|----------------|------|-----------|
| PMMA-DNS | 110 | 105 | 105,78 |
| PMMA-4BT-DNS | 115 | 124 | 123,83 |
| PMMA-7BT-DNS | 115 | 124 | 123,83 |
| PMMA-12BT-DNS | 120 | 115 | 114,6 |

Tabla 10 Temperaturas [°C] correspondientes a cambios en parámetros fotofísicos

En la Figura 51, se puede observar que independientemente del material la evolución del primer momento respecto de la temperatura muestra el mismo perfil. A bajas temperaturas hasta aproximadamente 60°C el primer momento permanece aproximadamente constante. Este resultado se puede asociar a que hasta esa temperatura la dinámica del PMMA prácticamente no cambia comportándose el polímero como un material extremadamente rígido. A partir de aproximadamente 60 °C se puede pensar que la energía es lo suficientemente alta como para que se produzca la primera relajación del PMMA asociada a movimientos probablemente de rotación en torno al enlace simple que une el grupo metacrilato con la cadena principal, por tanto, comienza a equilibrarse la relación entre los dos posibles isómeros rotacionales asociados a la unidad metacrilato de metilo [28]. El desplazamiento al rojo observado está asociado a la activación térmica del grupo dansilo, es decir, mayor población de niveles vibracionales más altos del estado electrónico fundamental. Por último el primer momento se estabiliza a partir de temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea del PMMA (Figura 51). En este sentido, se podría decir que el valor del primer momento puede servir para determinar relajaciones térmicas en polímeros.

Las diferencias entre los valores registrados para las T_g con respecto a las del DSC se deben a que las T_g en curvas de enfriamiento (DSC) y calentamiento (Fluorimetría) no siempre coinciden, ya que la historia térmica previa de la muestra influye de manera decisiva en la manera en la que se organizaron las cadenas al enfriarse después de su procesado, y en las curvas de enfriamiento del DSC estamos enfriando después de haber calentado, y por lo tanto haber borrado dicha historia térmica. No se ha probado que el porcentaje de partículas tenga influencia en la T_g, pese a que en algunos estudios en otros compuestos se haya detectado que entorpecen los movimientos de las cadenas y aumentan la T_g a medida que aumenta su porcentaje [3], pero sí que es probable que la falta de homogeneidad en sus concentraciones haya influido en los resultados.

CONCLUSIONES

Se han preparado cuatro muestras de PMMA con Dansil Cadaverina, tres de ellas con partículas de titanato de Bario, en unas concentraciones de 4, 7 y 12%. Para mejorar la dispersión de las partículas se han tratado con ultrasonidos durante 3h, para después añadirlas a una disolución de PMMA en THF. La solución se ha evaporado mientras se agitaba, hasta obtener la viscosidad adecuada para poder verterla en un molde y que las partículas no se depositasen en el fondo por acción de la gravedad.

Después de realizar varias pruebas, se ha llegado a la conclusión de que la temperatura, lo más cercana posible a la transición vítrea, juega un factor clave en a la hora de obtener las mejores dispersiones durante el procesado de las películas. El ciclo en la prensa de platos calientes dura 35 minutos a 110 °C y combina presiones de 20 y 70 kN.

Para la caracterización se han utilizado cuatro técnicas: DSC, Fluorescencia, TGA y SEM. Los cambios registrados en las curvas del DSC y la fluorescencia se basan en los cambios macroscópicos que se producen en el material durante la relajación térmica, y que se traducen en cambios en propiedades tales como el calor específico, la permitividad dieléctrica, el coeficiente de expansión térmica, el índice de refracción etc... La calorimetría diferencial de barrido registra cambios en el calor específico, y es técnica más fiable a la hora de determinar la temperatura de transición vítrea, mientras que la espectroscopia de fluorescencia es sensible a los cambios en el índice de refracción, que como es de esperar se producen a temperaturas cercanas a las registradas con DSC, aunque no las mismas, por lo que no se puede concluir que la espectroscopia de fluorescencia sea un método fiable por si sola

Se ha analizado la cantidad de partículas existentes TGA y la dispersión de estas en el SEM, observando que no solo se producen aglomeraciones, por lo que el método de procesado es el adecuado. Por otro lado también se ha podido observar que la cantidad de partículas no parece acorde con el porcentaje que el TGA nos indica, observándose una mayor concentración, al menos aparente, en la foto extraída de la muestra de 7BT que en la de 12 BT. Esto podría deberse a que puede que no se haya dado con las condiciones idóneas de temperatura y presión para hacer que el polímero tenga la suficiente viscosidad para “arrastrar” las partículas de forma uniforme durante el procesado en la prensa, dando lugar a gradientes de concentración. Éste ha sido, sin duda, el gran problema encontrado a la hora de fabricar las películas, ya que como se ha descrito en más detalle en la Tabla 6, en la inmensa mayoría de los casos el polímero se encontraba demasiado fluido, o demasiado espeso, quedando las partículas concentradas en el centro en el primer caso, y no fluyendo la muestra entera en el segundo. Este efecto se ha visto probablemente potenciado al observarse que la temperatura y presión programadas no se mantenían constantes durante todo el ciclo.

Las consecuencias de estas diferencias de concentración en la película han influido en los resultados, mostrando unas Tg y unos valores de SEM que no se ajustaban a los valores esperados. De acuerdo a mejorar los resultados en futuras investigaciones, se deberían conseguir unas condiciones de procesado reales que aplicasen una temperatura lo más cercana posible a la transición vítrea durante todo el proceso, factor que como se ha

comentado anteriormente, se ha mostrado mucho más importante que las variaciones presión en los resultados obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D.Olmos, A. García-López y J. González-Benito, «DETECTION IN A SINGLE EXPERIMENT OF THE THERMAL TRANSITIONS OF THE CONSTITUENTS IN PS-BATIO3 COMPOSITES,» *Materials letters*, vol. 97, nº ISSN 0167-577X, pp. 8-10, 2013.
- [2] D. Olmos, J. Martínez-Tarifa, G. González-Gaitano y J. González-Benito, «UNIFORMLY DISPERSED SUBMICROMETRE BATIO3 PARTICLES IN PS BASED COMPOSITES. MORPHOLOGY, STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES,» *Polymer testing*, vol. 31 (8), nº ISSN 0142-9418, pp. 1121-1130, 2012.
- [3] J. González-Benito y G. González-Gaitano, «INTERFACIAL CONFORMATIONS AND MOLECULAR STRUCTURE OF PMMA IN PMMA-SILICA NANOCOMPOSITES. EFFECT OF HIGH-ENERGY BALL MILLING,» *Macromolecules*, vol. 41 (13), nº ISSN 0024-9297, pp. 4777 - 4785, 2008.
- [4] R. Albalá, D. Olmos, A. Aznar, J. Baselga y J. González-Benito, «FLUORESCENT LABELS TO STUDY THERMAL TRANSITIONS IN EPOXY-SILICA COMPOSITES,» *Journal of colloid and interface science*, vol. 277 (1), nº ISSN 0021-9797, pp. 71 - 78, 2004.
- [5] M. P. Groover, FUNDAMENTOS DE LA MANUFACTURA MODERNA, Prentice-Hall Hispanoamericana, 1997, p. 1062.
- [6] Á. G. López, D. Olmos Díaz y J. González-Benito, «ESTUDIO DE TRANSICIONES TÉRMICAS POR ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO EN MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN PS-BATIO3,» Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, 2012.
- [7] M. Koleva, «INJECTION MOULDING MATERIALS,» Technical University of Gabrovo, 2005.
- [8] «Sigma Aldrich (ESTRUCTURA PMMA),» [En línea]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/200336?lang=es®ion=ES>. [Último acceso: 2014].
- [9] A. R. Llorente y S. González López, «ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TERMOPLASTICO DEL PMMA MEDIANTE EL MÉTODO DE LOS ELEMENTOS FINITOS,» Departamento de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Carlos III de Madrid, 2012.
- [10] A. Caballero, J. Fernandez, P. Durán y C. Moure, «TITANATO DE BARIO CERÁMICO,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 33 (1), nº ISSN 0366-3175, pp. 5-21, 1994.
- [11] Á. G. López, D. Olmos Díaz y J. González Benito, «NUEVOS MATERIALES

NANOCOMPUESTOS BASADOS EN POLIFLUORURO DE VINILENO Y NANOPARTICULAS DE BaTiO₃,» Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, 2012.

- [12] Y. Avrahami, «BaTiO₃ BASED MATERIALS FOR PIEZOELECTRIC AND ELECTRO-OPTIC APPLICATIONS,» 1997.
- [13] W. Hsiao-ling, «STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF PEROVSKITE,» San Jose State University, 2002.
- [14] H. Z. a. S. S. W. Yuanbing Mao, «PEROVSKITE-PHASE METAL OXIDE NANOSTRUCTURES, SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS,» *Materials matters*, vol. 5 (2), pp. 1-3, 2010.
- [15] R. N. L. C. C.A. Randall, «HISTORY OF THE FIRST FERROELECTRIC OXIDE, BaTiO₃,» Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, 2004.
- [16] D. A. Skoog, F. James Holler y T. A. Nieman , PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, Mc Graw-Hill, 2001.
- [17] «Sigma Aldrich (ESTRUCTURA DANSIL CADAVERINA),» [En línea]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d4008?lang=es®ion=ES>. [Último acceso: 2014].
- [18] L. E. Henao, «UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. QUÍMICA ANALÍTICA II,» [En línea]. Available: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/lecciones/Cap18/03_01_01.htm. [Último acceso: 2014].
- [19] V. C. C. Ortiz y . C. C. Garcés Barcia, «ANÁLISIS DE PROPIEDADES TÉRMICAS DURANTE GELATINIZACIÓN EN TRES VARIEDADES DE ARROZ INIAP APLICANDO EL CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC),» Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del litoral Guayaquil (Ecuador), 2012.
- [20] M. F. Jaime Renau-Piqueras, «PRINCIPIOS BASICOS DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO,» *II Reunión Científica en Biología Celular y Molecular*, nº ISBN 84-88301-88-X, pp. 73-92, 1992.
- [21] R. Serra Gómez, G. González Gaitano y J. González-Benito, «BASED ON EVA AND BARIUM TITANATE SUBMICROMETRIC PARTICLES: PREPARATION BY HIGH ENERGY BALL MILLING AND CHARACTERIZATION.,» *POLYMER COMPOSITES*, vol. 33 (9), nº DOI: 10.1002/pc.22291, pp. 1549-1556, 2012.
- [22] R. Serra Gómez, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOCOMPUESTOS DE POLIETILVINIL ACETATO Y TITANATO DE BARIO (EVA+BaTiO₃), Leganés : Trabajo Fin de Máster (Máster Universitario en C. Ing. Materiales), UC3M, 2010.

- [23] «Chemnet (PROPIEDADES DANSIL CADAVERINA),» [En línea]. Available: <http://www.chemnet.com/cas/es/10121-91-2/dansylcadaverine.html>. [Último acceso: 2014].
- [24] D. Olmos, A. Aznar, J. Baselga y J. González-Benito, «KINETIC STUDY OF THE EPOXY CURING IN THE E-GLASS FIBER/EPOXY INTERFACE USING DANSYL FLUORESCENCE,» *J. Colloid Inter. Sci.*, vol. 267 (1), nº DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00620-9, pp. 117-126, 2003.
- [25] A. Habib, N. Stelzer y R. Haubner , «FABRICATION OF BATIO3-PMMA POLYMER NANOCOMPOSITE THIN-THICK FILMS AND THEIR DIELECTRIC PROPERTIES,» *Solid State Phenomena*, vol. 151, nº DOI:10.4028/3-908454-10-7, pp. 108-112, 2009.
- [26] W. D. Callister, INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES, VOLUMEN 2, Editorial Reverté, 2007.
- [27] M. Á. Llorente Uceta y A. Horta Zubiaga, Técnicas de caracterización de polímeros, Madrid: UNED Ediciones, 1991, p. 378.
- [28] J. González-Benito y R. Pantaleón, «Structure and thermostability of PMMA in PMMA/silica nanocomposites: Effect of high-energy ball milling and the amount of the nanofiller,» *Polymer composites*, vol. 31 (9), nº ISSN 0272-8397, pp. 1585-1592, 2008.
- [29] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, University of Maryland School of Medicine, Baltimore, USA: Springer, 2006.
- [30] Y. Kobayashi, A. Kurosawa, D. Nagao y M. Konno, «FABRICATION OF BARIUM TITANATE NANOPARTICLES-POLYMETHYLMETHACRYLATE COMPOSITE FILMS AND THEIR DIELECTRIC PROPERTIES,» *Polymer Engineering & Science*, vol. 49 (6), nº ISSN 0032-3888, pp. 1069 - 1075, 2009.